Chemische Aktinometrie

Photokinetische Grundlagen, Entwicklung und Kalibrierung neuer chemischer Aktinometer

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Stephan Hubig
aus Saarbrücken

1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536517_0035

Chemische Aktinometrie

Photokinetische Grundlagen, Entwicklung und Kalibrierung
neuer chemischer Aktinometer

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Stephan Hubig
aus Saarbrücken

1984

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Mai 1984

Dekan :	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter :	Prof. Dr. G. Gauglitz
2. Berichterstatter :	Prof. Dr. D. Oelkrug

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. Gauglitz,

danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein ständiges Interesse und seine wertvollen Ratschläge.

Meinen Kollegen im Arbeitskreis danke ich für viele Anregungen und hilfreiche Diskussionen.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für das Promotionsstipendium.

Der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e. V. (AIF) vertreten durch die Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V. (DECHEMA) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Herrn Professor Dr. Wolfgang Göpel danke ich für die Unterstützung durch Institutsmittel.

Herrn Professor Dr. H.-D. Brauer und Herrn Dr. R. Schmidt danke ich für viele Anregungen und für die Überlassung der Substanzen HCD, HCDPO und MDH.

Herrn Professor Dr. H. G. Heller danke ich für die Überlassung von Aberchrome 540.

Ein Teil der in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse ist bereits veröffentlicht:

G. Gauglitz, S. Hubig:
"Azobenzene as a convenient Actinometer: Evaluation Values for UV Mercury Lines and for the N_2 Laser Line"
J. Photochem. **15**, 255 (1981)

H.-D. Brauer, W. Drews, R. Schmidt, G. Gauglitz, S. Hubig:
"Heterocoerdianthrone: A new Actinometer for the visible (400 - 580 nm) Range"
J. Photochem. **20**, 335 (1982)

H.-D. Brauer, R. Schmidt, G. Gauglitz, S. Hubig:
"Chemical Actinometry in the Visible (475 - 610 nm) by Mesodiphenylhelianthrene"
Photochem. Photobiol. **37**, 595 (1983)

G. Gauglitz, S. Hubig:
"Photokinetische Grundlagen moderner chemischer Aktinometer"
Z. Naturforsch. im Druck

Abstract

HUBIG, STEPHAN

CHEMISCHE AKTINOMETRIE - PHOTOKINETISCHE GRUNDLAGEN, ENTWICKLUNG UND KALIBRIERUNG NEUER CHEMISCHER AKTINOMETER

Es wird die Entwicklung der chemischen Aktinometer Azobenzol (248 - 436 nm), Heterocoerdianthron (400 - 580 nm), Endoperoxid des Heterocoerdianthrons (313 nm) und Mesodiphenylhelianthren (475 - 610 nm) beschrieben.

Die Auswertungsformeln werden aus den allgemeinen photokinetischen Differentialgleichungen den Reaktionsmechanismen entsprechend hergeleitet. Durch verschiedene Kalibrierungsmethoden, nämlich vergleichende chemische Aktinometrie, Photodioden-, Bolometer- und Photomultipliermessungen werden die Quantenausbeuten bzw. die Auswertungsfaktoren für die einzelnen Aktinometer bestimmt. Azobenzol wird auch als Laser-Aktinometer und in Polymethylmethacrylat-Blöcken eingesetzt. Alle Aktinometer können photometrisch ausgewertet werden. Außer Mesodiphenylhelianthren handelt es sich um reversible, d. h. regenerierbare Aktinometersysteme.

Weiterhin werden die chemischen Aktinometer Thioindigo und Aberchrome 540 photokinetisch untersucht und ihre Aktinometereigenschaften getestet.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Photokinetische Grundlagen	4
2.1. Mögliche Reaktionsfälle	6
2.1.1. Totalabsorption	6
2.1.2. Teilabsorption	10
2.2. Zusammenfassung	14
3. Entwicklung neuer chemischer Aktinometer	15
3.1. Das Heterocoerdianthron-Aktinometer	19
3.1.1. Reaktionsmechanismus und Kinetik	19
3.1.2. Verwendung als Aktinometer	22
3.1.3. Vorgehensweise bei aktinometrischen Messungen	32
3.1.4. Zusammenfassung	33
3.2. Das Mesodiphenylhelianthren-Aktinometer	34
3.2.1. Reaktionsmechanismus und Kinetik	34
3.2.2. Vorgehensweise bei aktinometrischen Messungen	41
3.2.3. Zusammenfassung	42
3.3. Das Endoperoxid des Heterocoerdianthron	43
3.3.1. Reaktionsmechanismus und Kinetik	43
3.3.2. Verwendung als Aktinometer	44
3.3.3. Zusammenfassung	49
3.4. Das Azobenzol-Aktinometer	50
3.4.1. Reaktionsmechanismus und Kinetik	50
3.4.2. Azobenzol in verdünnter methanolischer Lösung	55
3.4.3. Azobenzol in konzentrierter methanolischer Lösung	58
3.4.4. Laseraktinometrie mit Azobenzol	60
3.4.5. Azobenzol in Polymethylmethacrylat	61
3.4.6. Zusammenfassung	68

4. Kalibrierung von Aktinometern 69

4.1. Extinktionskoeffizientenbestimmung 71
4.1.1. Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von trans-Azobenzol 71
4.1.2. Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von cis-Azobenzol 71

4.2. Kalibrierung von Aktinometern für sichtbare Strahlung 75
4.2.1. Der Rhodamin-B-Quantenzähler 75
4.2.1.1. Fluoreszenzmessungen unter Totalabsorption 75
4.2.1.2. Fluoreszenzmessungen in verdünnten Lösungen 81
4.2.1.3. Rhodamin B mit Photodiode 84
4.2.1.4. Zusammenfassung der Ergebnisse 87

4.2.2. Bolometermessungen 87
4.2.3. Photomultipliermessungen 90
4.2.4. Photodiodenmessungen 92
4.2.5. Zusammenfassung 93

5. Photokinetische Untersuchungen und Testmessungen an anderen Aktinometern 95

5.1. Thioindigo 95
5.2. Aberchrome 540 108
5.3. Zusammenfassung 118

6. Experimentelles 119

6.1. Geräte 119
6.2. Chemikalien 119
6.3. Reinigung von trans-Azobenzol 119
6.4. Trennung von trans- und cis-Azobenzol 120
6.5. Polymerisation von Methylmethacrylat 120

7. Datenverarbeitung, Rechner und Programme 123

8. Literatur 125

1. Einleitung

Für jeden Photochemiker, der entweder präparativ arbeitet oder sich mehr für die Kinetik von Photoreaktionen interessiert, ist es unerläßlich geworden, für die durchzuführenden bzw. zu untersuchenden Reaktionen den Mechanismus und die den Umsatz bestimmenden Reaktionskonstanten herauszufinden. Eine der wichtigsten Größen, die es zu bestimmen gilt, ist die photochemische Quantenausbeute. Für den präparativen Photochemiker ist sie ein Maß für die Energieausbeute bei der Herstellung eines Produktes im Vergleich zu thermischen Synthesewegen. Dem Theoretiker gibt sie Aufschlüsse über den genauen Reaktionsverlauf, zum Beispiel welche Energieniveaus beteiligt sind oder wie stark Desaktivierungs-, Lumineszenz- und Energieübertragungsprozesse die eigentliche Photoreaktion beeinflussen.

Um diese photochemische Quantenausbeute, die in ihrer strengsten Definition eine differentielle und partielle Größe ist, d. h. sich auf einen einzelnen Reaktionsschritt und auf eine einzelne absorbierende, die Photoreaktion einleitende Komponente bezieht [1], bestimmen zu können, bedarf es einer genauen Messung der Intensität oder Bestrahlungsstärke der zur Photoreaktion verwendeten Strahlungsquelle. Gesucht ist eine Absolutangabe, wieviele Photonen bzw. wieviel Einstein (= Mol Photonen) pro Zeit- und Flächeneinheit auf den Photoreaktor auftreffen.

Für solche aktinometrischen Messungen bieten sich physikalische und chemische Verfahren an, deren einzelne Vor- und Nachteile hier nicht diskutiert werden sollen [2, 3]. Es wird hierauf im Kapitel "Kalibrierung" eingegangen, wobei deutlich werden wird, daß physikalische Absolutmessungen der Bestrahlungsstärke mindestens den gleichen meßtechnischen Aufwand mit sich bringen wie chemische Verfahren.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich vorwiegend mit chemischer Aktinometrie. Dabei war ein Ziel, für den Bereich der ultravioletten Bestrahlung, für den bereits eine Reihe chemischer Aktinometer existieren, einfachere Systeme zu entwickeln oder vor-

handene Systeme zu vereinfachen bzw. zu optimieren. Dagegen galt es im Bereich der sichtbaren Strahlung bei Wellenlängen über 450 nm, der für die Photobiologie sehr wichtig ist, überhaupt erst ein brauchbares Meßsystem zu entwickeln, nachdem sich die einzigen für diesen Wellenlängenbereich vorgeschlagenen Aktinometer, nämlich das Kalium-Reineckat [2,4,5] und das Thioindigo (siehe Kapitel 5), auf Grund ihrer nicht zu vernachlässigenden thermischen Neben- bzw. Rückreaktionen als untauglich erwiesen haben.

Die neu entwickelten chemischen Aktinometer für den sichtbaren Wellenlängenbereich sollen nach Möglichkeit den UV-Aktinometern in apparativem und zeitlichen Aufwand sowie in der Genauigkeit nicht nachstehen. Deshalb haben sich in letzter Zeit bei allen neu entwickelten Aktinometern, ebenso wie in der quantitativen Analytik [6] und in der Reaktionskinetik [6,7], UV/VIS-spektroskopische Meßverfahren zur Bestimmung des Umsatzes durchgesetzt, da diese mit relativ geringem Aufwand hinreichend genaue Ergebnisse liefern. Schon beim klassischen Eisenoxalat-Aktinometer nach Parker [8 - 11] wird der Umsatz der Photoreaktion photometrisch bestimmt, allerdings erst, nachdem zwischen Bestrahlungs- und Meßprozedur die aus Eisen-III- entstandenen Eisen-II-Ionen mit 1.10-Phenanthrolin komplexiert werden, damit der Umsatz photometrisch bestimmt werden kann. Versuche, vorgemischte Lösungen bestehend aus Eisen-II-oxalat, 1.10-Phenanthrolin und Acetatpuffer als Aktinometer zu verwenden, ergeben große Meßfehler [12,13]. Während bei diesem Aktinometer Probenvorbereitung und Analytik sehr zeitaufwendig sind, werden neuerdings nur noch Aktinometer empfohlen, bei denen der photochemische Umsatz direkt photometrisch nachweisbar ist und direkt ausgewertet werden kann.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Entwicklung (siehe Kapitel 3) und Kalibrierung (siehe Kapitel 4) von vier neuen

Aktinometersysteme:

Heterocoerdianthron,
Mesodiphenylhelianthren,
das Endoperoxid des Heterocoerdianthron und
Azobenzol in verdünnter und konzentrierter
Methanol- bzw. Polymerlösung.

Die ersten beiden Aktinometer eignen sich zur Messung von sichtbarem Licht, während die beiden letzten zur Messung von ultravioletten Strahlen verwendet werden. Photokinetische Untersuchungen und Tests weiterer Aktinometersysteme, wie Thioindigo, Aberchrome 540 und Rhodamin B, sowie physikalischer Aktinometer werden in Kapitel 4 und 5 beschrieben. Da für die Verwendung einer chemischen Reaktion als Aktinometer sowohl der zugrunde liegende Mechanismus als auch die Reaktionskonstanten (insbesondere die partielle photochemische Quantenausbeute) genau bekannt sein müssen, werden vorab die photokinetischen Grundlagen aller aufgezählten Aktinometer ausführlich hergeleitet (siehe Kapitel 2). Insgesamt soll die Arbeit einerseits die Höchstforderungen an ein gutes chemisches Aktinometer formulieren, andererseits die Vor- und Nachteile, die Zuverlässigkeit und die Schwächen existierender Systeme aufzeigen.

2. Photokinetische Grundlagen

Bei den in den letzten Jahren vorgeschlagenen Aktinometersystemen wurden häufig die zugrundeliegenden Reaktionsschritte nicht photokinetisch exakt untersucht. Es wurden zum Teil Näherungen bei der Auswertung herangezogen, die nur unter bestimmten experimentellen Randbedingungen, wie z. B. Totalabsorption, gelten, ohne diese Randbedingungen einzuhalten. Für einen fehlerfreien Einsatz chemischer Aktinometer müssen

- der Mechanismus der Photoreaktion,
- die Absorptionsbedingungen bei der Bestrahlungswellenlänge während des gesamten Bestrahlungszeitraums und
- die spektrale Absorption von Edukt und Photoprodukt

bekannt sein.

Formal sind folgende Reaktionsmechanismen zu unterscheiden:

a) $A \xrightarrow{h\cdot\nu} B$ einfache [1], einheitliche [1, 7], irreversible Photoreaktion des Edukts A zum Produkt B

b) $A \underset{h\cdot\nu}{\overset{h\cdot\nu}{\rightleftharpoons}} B$ einheitliche Photogleichgewichtsreaktion zwischen absorbierendem A und absorbierendem B

c) $A + O_2 \xrightarrow{h\cdot\nu} B$ spektroskopisch einheitliche [7], irreversible, selbstsensibilisierte Photooxidation des Stoffes A

d) $A + O_2 \underset{h\cdot\nu}{\overset{h\cdot\nu}{\rightleftharpoons}} B$ spektroskopisch einheitliches, reversibles Photoredoxgleichgewicht, teilweise über Sensibilisierungsschritte

Unter Typ c) und d) sind die komplizierten, selbstsensibilisierten Photooxidationen des Mesodiphenylhelianthrens (MDH) [14] und des Heterocoerdianthrons (HCD) [15] sowie die Photolyse des Endoperoxids des HCD (HCDPO) [16] einzuordnen. Bei der Anwendung dieser Stoffe als Aktinometer werden jedoch die Versuchsbedingungen so gewählt, daß eine Auswertung als spektroskopisch

einheitliche Reaktion vom Typ a) oder b) möglich ist. [14 - 16] Deshalb wird im folgenden immer (zumindest spektroskopisch) die Einheitlichkeit der Aktinometerreaktion vorausgesetzt.

Zwei Arten von Absorptionsbedingungen müssen bei chemischen Aktinometern unterschieden werden, (a) konzentrierte, bei der Bestrahlungswellenlänge total absorbierende und (b) verdünnte, bei der Bestrahlungswellenlänge nur teilweise absorbierende Lösungen. Im ersteren Fall werden alle in einer bestimmten Zeit auf die Bestrahlungsoberfläche der Aktinometerlösung auftreffenden Photonen von der Lösung absorbiert und können über den photochemischen Umsatz in der Lösung gezählt werden (integrales Verfahren). Dadurch werden prinzipiell die photokinetischen Auswertungsgleichungen einfacher, es können aber meßtechnische Probleme auftreten.

Im zweiten Fall wird der Ablauf einer kinetisch genau untersuchten Photoreaktion während der Bestrahlung beobachtet und über die zeitliche Konzentrationsänderung eines analytisch meßbaren Reaktanden die Intensität der Strahlungsquelle bestimmt (differentielles Verfahren). Dabei können vereinfachende Näherungen meist nicht mehr angewendet werden, jedoch können Beobachtungswellenlängen mit signifikanter Extinktionsänderung aus dem gesamten Absorptionsspektrum der Aktinometersubstanz ausgewählt werden.

Die spektrale Absorption von Photoedukten und -produkten einer Aktinometerreaktion muß deshalb bekannt sein, weil folgende Fälle zu unterscheiden sind:

a) Photoprodukte absorbieren bei der Bestrahlungswellenlänge.
b) Photoprodukte absorbieren nicht oder vernachlässigbar wenig bei der Bestrahlungswellenlänge.
c) Photoprodukte absorbieren bei der Beobachtungswellenlänge.
d) Photoprodukte absorbieren nicht oder vernachlässigbar wenig bei der Beobachtungswellenlänge.

Die Kombination sämtlicher oben aufgeführter Fallunterscheidungen läßt eine Fülle von möglichen Auswertungsverfahren für chemische Aktinometer zu, die im folgenden einzeln beschrieben,

geordnet und - wenn vorhanden - mit Beispielen belegt werden.

2.1. Mögliche Reaktionsfälle

Der allgemeine photokinetische Ansatz für eine einheitliche Photogleichgewichtsreaktion $A \underset{h\cdot\nu}{\overset{h\cdot\nu}{\rightleftharpoons}} B$ lautet [1, 7]:

$$\dot{a} = \frac{da}{dt} = -\frac{db}{dt} = -Q\cdot I\cdot(a - a_\infty)\cdot F \qquad (2.1),$$

wobei a, b die Konzentrationen der Stoffe A und B,
t die Bestrahlungszeit,
a_∞ die Konzentration im photostationären Zustand,
$Q = \varphi_1^A\cdot\varepsilon_A' + \varphi_2^B\cdot\varepsilon_B'$ die Pseudoquantenausbeute,
$I = 1000\cdot I_0$ die Lampenintensität in Einstein $\cdot \frac{cm}{l\cdot s}$
und
$F = (1 - 10^{-E'})/E'$ der reziproke photokinetische Faktor (mit E' gleich der Extinktion bei der Bestrahlungswellenlänge) ist.

Dabei ist die Bestrahlungsstärke als Photonenstrom pro Fläche anzugeben, wobei das Verhältnis zwischen bestrahltem Volumen und Gesamtvolumen der Aktinometerlösung ebenfalls berücksichtigt werden muß.

2.1.1. Totalabsorption

Wird eine chemische Aktinometerlösung verwendet, deren Konzentration so hoch ist, daß alle zu messende Strahlung nahezu vollständig absorbiert wird ($E' > 3$ während der gesamten Bestrahlungszeit), vereinfacht sich die Differentialgleichung (2.1), da der Faktor F in guter Näherung (Fehler $< 1‰$) durch $(E')^{-1}$ ersetzt werden kann:

$$\dot{a} = -Q\cdot I\cdot(a - a_\infty)\cdot(E')^{-1} \qquad (2.2)$$

Zur weiteren Vereinfachung der Gleichung (2.2) muß geprüft werden, ob das Photoprodukt B bei der Bestrahlungswellenlänge absorbiert. Es müssen drei Fälle für den Extinktionskoeffizienten ε_B' des Stoffes B bei der Bestrahlungswellenlänge unter-

schieden werden:

Absorbiert bei der Bestrahlungswellenlänge nur die Komponente A, die eine einfache, einheitliche, irreversible Photoreaktion nach B einleitet, vereinfacht sich Gleichung (2.2) zu :

$$\dot{a} = -\dot{b} = - \varphi_1^A \cdot \varepsilon_A' \cdot I \cdot a \cdot (E')^{-1} \qquad (2.3)$$

Wegen $E' = \varepsilon_A' \cdot a \cdot d$ ergibt sich:

$$\dot{a} = -\dot{b} = - \varphi_1^A \cdot I \cdot d^{-1} \qquad (2.4)$$

Wird der Verlauf der Photoreaktion spektroskopisch beobachtet, so ergeben sich je nach den Absorptionsbedingungen bei der Beobachtungswellenlänge λ drei mögliche Gleichungen:

a) $\varepsilon_{\lambda,B} = 0$: $\qquad \dot{E}_\lambda = - \varphi_1^A \cdot \varepsilon_{\lambda,A} \cdot I = W \cdot I \qquad (2.5)$

b) $\varepsilon_{\lambda,A} = 0$: $\qquad \dot{E}_\lambda = \varphi_1^A \cdot \varepsilon_{\lambda,B} \cdot I = W' \cdot I \qquad (2.6)$

c) A und B absorbieren : $\dot{E}_\lambda = - \varphi_1^A (\varepsilon_{\lambda,A} - \varepsilon_{\lambda,B}) \cdot I = W'' \cdot I$ (2.7)

Letztere Gleichung wird beim Mesodiphenylhelianthren (MDH) [14] zur Auswertung verwendet. Die Beobachtungswellenlänge ist λ = 429 nm. Der Auswertungsfaktor W" ist nur von dieser Beobachtungswellenlänge λ abhängig, nicht jedoch von der Bestrahlungswellenlänge, da die photochemische Quantenausbeute φ_A^1 wellenlängenunabhängig ist. MDH kann also als Quantenzähler für polychromatische Lichtquellen zwischen 475 und 610 nm verwendet werden.

Absorbiert das Photoprodukt ebenfalls bei der Bestrahlungswellenlänge, kann dennoch nach Gleichung (2.4) bis (2.7) ausgewertet werden, falls das Absorptionsverhältnis von Edukt und Produkt bei der Bestrahlungswellenlänge günstig ist. Mißt man in diesem Falle nur bis zu einem Umsatz von 5 %, kann die Absorption des Photoprodukts vernachlässigt werden. Voraussetzung für

eine genaue Auswertung eines solchen Systems ist aber, daß bei einer Beobachtungswellenlänge gemessen wird, wo die Extinktionskoeffizienten von Ausgangs- und Endprodukt stark unterschiedlich sind, so daß auch noch geringe Umsätze deutlich meßbare Extinktionsänderungen hervorrufen. In diesem Falle stellt Gleichung (2.6) die Auswertungsformel für das Eisenoxalat[8-11], das Aberchrome 540 im UV-Bereich [17] und das Endoperoxid des Heterocoerdianthron [16] (HCDPO) dar. Beim Eisenoxalat ist mit $\varepsilon_{\lambda,B}$ der Extinktionskoeffizient des Eisen-II-Phenanthrolin-Komplexes gemeint. Das Eisenoxalat-Aktinometer liefert nur richtige Ergebnisse, wenn erstens die Totalabsorption gewahrt ist (deshalb keine zu hohen (Laser-)Intensitäten und keine Bestrahlung langwelliger als 436 nm !) ,und wenn zweitens nur bis zu einem Umsatz von höchstens 5 % bestrahlt wird.

Beim HCDPO-Aktinometer wird als Beobachtungswellenlänge λ = 572 nm gewählt, wo nur das entstehende HCD absorbiert. Die Gleichung (2.6) entspricht nicht genau der Auswertungsformel aus der Literatur [16], da in (16) die Bestrahlungsstärke nicht in Einstein pro Flächen- und Zeiteinheit, sondern als Photonenstrom in Einstein pro Zeiteinheit angegeben wird. Außerdem muß wegen ungünstigem Absorptionsverhalten von Edukt und Produkt für die Bestrahlungswellenlänge λ' = 334 nm ein Absorptionskorrekturfaktor eingeführt werden.

Beim Aberchrome 540 wird ebenfalls die Bildung des Photoprodukts bei = 494 nm beobachtet. Da das Photoprodukt aber auch bei der Bestrahlungswellenlänge absorbiert, darf nur bis zu einem Umsatz von 2 % bestrahlt werden, um keine zu grossen Fehler bei der aktinometrischen Messung zu erhalten.

Gleichung (2.7) wird auch für die Auswertung des Azobenzolaktinometers [18, 19] im Bestrahlungsbereich von 245 bis 334 nm verwendet, allerdings ist W" trotz der Näherung E'_B = 0 von der Bestrahlungswellenlänge λ' abhängig.

Wird die Absorption des Photoprodukts B bei der Bestrahlungswellenlänge nicht vernachlässigt, können die Gleichungen (2.3) bzw. (2.4) nicht verwendet werden, vielmehr wird Gleichung (2.2) direkt in eine spektroskopisch auswertbare Form ge-

bracht. Dazu muß nicht unterschieden werden, ob bei der Beobachtungswellenlänge λ nur Edukt, nur Produkt oder beide absorbieren, da für alle drei Fälle dieselbe Gleichung gilt:

$$\dot{E} = - Q \cdot I \cdot (\overline{E'})^{-1} \cdot (E - E_{\infty}) \qquad (2.8)$$

wobei $\overline{E'} = (E'(t_1) + E'(t_2))/2$ die mittlere Extinktion bei der Bestrahlungswellenlänge im Bestrahlungszeitraum ist. Die integrierte Form der Gleichung, nämlich

$$\ln(E - E_{\infty}) = \ln(E_0 - E_{\infty}) - Q \cdot I \cdot (\overline{E'})^{-1} \cdot t \qquad (2.9)$$

stellt eine weitere Auswertungsmöglichkeit für eine konzentrierte Azobenzollösung als Aktinometer dar [19]. Es empfiehlt sich, die benötigten E_{∞}-Werte bei den einzelnen Bestrahlungswellenlängen für eine abgeschmolzene Küvette experimentell zu bestimmen. Die Küvette ist wegen der Reversibilität der Azobenzolreaktion nach einer kurzen Regenerationszeit immer wieder als Aktinometer einsetzbar. Der E_{∞}-Wert kann auch berechnet werden, wenn die partiellen Quantenausbeuten und die Extinktionskoeffizienten beider Komponenten bei der Bestrahlungs- und bei der Beobachtungswellenlänge bekannt sind. Für eine Beobachtungswellenlänge λ gilt:

$$E_{\lambda,\infty} = \varepsilon_{\lambda,A} \cdot a_0 + (\varepsilon_{\lambda,B} - \varepsilon_{\lambda,A}) \cdot b \qquad (2.10)$$

mit $b = \frac{R \cdot a_0}{1 + R}$ und $R = \varphi_1^A \cdot \varepsilon_A' / \varphi_2^B \cdot \varepsilon_B'$.

Als Beobachtungswellenlängen wurden 353 bzw. 358 nm gewählt. Der $E_{\lambda,\infty}$-Wert muß für jede Bestrahlungswellenlänge berechnet oder experimentell bestimmt werden. Da die Genauigkeit der aktinometrischen Messung von der Genauigkeit des gemittelten E'-Wertes abhängt, dürfen die Abstände zwischen zwei Meßpunkten t_1 und t_2 nicht zu groß gewählt werden. Die Änderung von E' zwischen dem ersten und dem letzten Meßpunkt der aktinometrischen Messung darf 5 % nicht überschreiten.

2.1.2. Teilabsorption

Wird eine Aktinometerlösung verwendet, deren Konzentration so niedrig ist, daß auch bei der Bestrahlungswellenlänge die Extinktion mit genügend großer Genauigkeit gemessen werden kann, so können zwar einerseits Reaktionsspektren [1, 7] aufgenommen werden, andererseits werden aber nicht mehr alle Photonen der zu messenden Strahlung absorbiert, so daß ein über die Bestrahlungsfläche und -zeit integrierendes Photonenzählen nicht mehr durchführbar ist. Stattdessen wird eine Photoreaktion mit bekannter Quantenausbeute während der Bestrahlung beobachtet und über eine einfache kinetische Auswertung die Bestrahlungsstärke I_o berechnet.

In diesem Fall wird Gleichung (2.1) ohne Näherungen direkt in eine spektroskopisch auswertbare Form gebracht:

$$\dot{E} = - Q \cdot I \cdot (E - E_\infty) \cdot F \qquad (2.11)$$

Für die weitere Behandlungen der Gleichung spielt erneut die Fallunterscheidung bezüglich der Absorptionsbedingungen bei der Bestrahlungswellenlänge eine Rolle. Absorbiert bei der Bestrahlungswellenlänge das Photoprodukt B nicht ($\varepsilon'_B = 0$), so vereinfacht sich Gleichung (2.11):

$$\dot{E} = - \varphi^A_1 \cdot \varepsilon'_A \cdot I \cdot E \cdot F \qquad (2.12)$$

Wählt man Beobachtungs- und Bestrahlungswellenlänge gleich ($E = E'$), so gilt:

$$\dot{E}' = - \varphi^A_1 \cdot \varepsilon'_A \cdot I \cdot (1 - 10^{-E'}) \qquad (2.13)$$

oder:

$$\ln(10^{E'} - 1) = \ln(10^{E'_o} - 1) - 2.303 \cdot I \cdot \varphi^A_1 \cdot \varepsilon'_A \cdot t \qquad (2.14)$$

Nach Gleichung (2.14) wird das HCD-Aktinometer [15] und das Te-

traisopropylazobenzol-Aktinometer [20] ausgewertet. Für ersteres kann die Gleichung allerdings nur bis zu einem Umsatz kleiner 10 % mit guter Genauigkeit verwendet werden, da die photochemische Quantenausbeute von der Konzentration des HCD abhängt. Deshalb muß auch die HCD-Ausgangskonzentration genau eingehalten werden. Dagegen kann mit dem Azobenzolderivat bis zu einem Umsatz von 30 % gemessen werden. Weitergehende Messungen gewinnen nicht an Genauigkeit, da dann die Meßpunkte wegen der Näherung stärker von der Ausgleichsgeraden divergieren.

Absorbieren bei der Bestrahlungswellenlänge sowohl Edukt als auch Produkt, muß Gleichung (2.11) zur Auswertung herangezogen werden. Läßt man die Möglichkeit offen, daß Bestrahlungs- und Beobachtungswellenlänge nicht übereinstimmen müssen, ist die Differentialgleichung nicht mehr geschlossen integrierbar. Es gibt allerdings für den photokinetischen Faktor eine hinreichend genaue Näherung durch lineare Interpolation [21, 22] zwischen zwei Meßpunkten:

$$F = F_1 + \frac{F_2 - F_1}{E'_2 - E'_1} \cdot (E' - E'_1) \qquad (2.15)$$

Eingesetzt in Gleichung (2.11) ergibt sich:

$$I_o = \frac{-1}{Q \cdot (t_1 - t_2)} \cdot (P + F_1 - F_2) \qquad (2.16)$$

$$\text{mit } P = \frac{F_1 \cdot (E_2 - E_\infty) - F_2 \cdot (E_1 - E_\infty)}{E_2 - E_1} \ln \frac{E_1 - E_\infty}{E_2 - E_\infty}$$

Diese Formel wird beim Azobenzol für den Bereich von 365 bis 436 nm mit Hilfe eines Computerprogramms oder einer graphischen Auswertung [22] angewendet. Wenn bei der Bestrahlungswellenlänge ' keine großen Extinktionsänderungen meßbar sind, empfiehlt es sich, für E nicht die Extinktion bei der Bestrahlungswellenlänge zu wählen, sondern mit einer anderen Beobach-

Tab. 2.1: Auswertungsgleichungen für chemische Aktinometer

Gesamtabsorption bei der Bestrahlungswellenlänge	Absorption der Photoprodukte bei der Bestrahlungswellenlänge	Absorption bei der Beobachtungswellenlänge	Aktinometersubstanz
Totalabsorption $E' \gg 1$	$E'_B = 0$, da $\varepsilon'_B = 0$	$E = E_A$	-----
		$E = E_B$	-----
		$E = E_A + E_B$	Mesidiphenylhelianthren
	$E'_B \approx 0$ da $\varepsilon'_B \neq 0$, aber Umsatz kleiner als 5 %	$E = E_A$	-----
		$E = E_B$	Eisenoxalat
			Endoperoxid des HCD
			Aberchrome 540
		$E = E_A + E_B$	$Azobenzol_{conc.}$
	$E'_B \neq 0$	$E = E_A$	-----
		$E = E_B$	-----
		$E = E_A + E_B$	$Azobenzol_{conc.}$
Teilabsorption $E' \approx 1$	$E'_B = 0$, da $\varepsilon'_B = 0$	$E = E' = E_A$	Heterocoerdianthron
			Tetraisopropylazobenzol
		$E = E_B$ oder $E = E_A + E_B$	-----
	$E'_B \neq 0$	$E = E_A$, $E = E_B$	-----
		$E = E_A + E_B$	$Azobenzol_{verd.}$

Wellenlängenbereich [nm]	Auswertungsformel	Literaturzitate	Bemerkungen
-------	$\frac{\Delta E}{\Delta t} = -1000 \cdot \varphi_1^A \cdot \varepsilon_{\lambda,A} \cdot I_o$	----	kein Beispiel bekannt !
-------	$\frac{\Delta E}{\Delta t} = 1000 \cdot \varphi_1^A \cdot \varepsilon_{\lambda,B} \cdot I_o$	---	kein Beispiel bekannt
275 - 610	$\frac{\Delta E}{\Delta t} = -1000 \cdot \varphi_1^A \cdot (\varepsilon_{A,429} - \varepsilon_{B,429}) \cdot I_o$	14,27,30	einfach, genau irreversibel (Quantenzähler
-------	$\frac{\Delta E}{\Delta t} = -1000 \cdot \varphi_1^A \cdot \varepsilon_{A,\lambda} \cdot I_o$	---	kein Beispiel bekannt!
254 - 436	$\frac{\Delta E}{\Delta t} = 1000 \cdot \varphi_1^A \cdot \varepsilon_{510} \cdot I_o = W(\lambda') \cdot I_o$	8 - 13	aufwendige Analytik !
248 - 334	$\frac{\Delta E}{\Delta t} = 1000 \cdot \varphi_1^A \cdot \varepsilon_{572} \cdot I_o \cdot K(\lambda')$	16,27,32	reversibel, Absorptionskorrektur K(λ')
313 - 366	$\frac{\Delta E}{\Delta t} = 1000 \cdot \varphi_1^A \cdot \varepsilon_{494} \cdot I_o = W \cdot I_o$	17,76	thermische Parallelreaktion
245 - 334 (Bereich I)	$\frac{\Delta E}{\Delta t} = W(\lambda') \cdot I_o$	18,19	reversibel, abgeschmolzene Küvette
-------	$\ln(E - E_\infty) = \ln(E_o - E_\infty) - Q \cdot \bar{E}^{-1} I_o \cdot t$	---	kein Beispiel bekannt !
-------		---	kein Beispiel bekannt !
254 - 334		18,19	aufwendige Auswertung ($\bar{E}'$)
400 - 580	$\ln(10^{\bar{E}'} - 1) = \ln(10^{\bar{E}'_o} - 1) - 2.303 \cdot 1000 \cdot \varphi_1^A \cdot \varepsilon'_A \cdot I_o \cdot t$	15, 24 - 27	komplizierter als n.DH, aber reversibel (UV-Bestrahlg.)
350 - 380		20	irreversibel
---------	$\ln(E - E_\infty) = \ln(E_o - E_\infty) - \varphi_1^A \cdot \varepsilon'_A \cdot F \cdot I \cdot t$	---	kein Beispiel bekannt !
---------	$I_o = \frac{-1}{Q(t_1 - t_2)} \cdot [E + F_1 + F_2]$	---	kein Beispiel bekannt !
365 - 436 (Bereich II)		22,23	Computer- und graphische Auswertung, reversibel, abgeschmolzene Küvette

tungswellenlänge auszuwerten, bei der sich E stark ändert. Für sehr kleine E'-Änderungen kann der photokinetische Faktor durch Mittelwertbildung [2, 23] zwischen zwei Meßpunkten

$$\bar{F} = (F_1 + F_2)/2 \tag{2.17}$$

genähert werden und es ergibt sich:

$$I_o = \frac{1}{Q\,(t_1 - t_2)} \cdot \bar{F} \cdot \ln \frac{E_2 - E_\infty}{E_1 - E_\infty} \tag{2.18}$$

2.2. Zusammenfassung

Moderne chemische Aktinometer verwenden grundsätzlich UV/VIS-spektroskopische Meßverfahren. Die zugrundeliegenden photokinetischen Gleichungen hängen vom Typ der Photoreaktion und den Absorptionsbedingungen bei der Bestrahlungswellenlänge und bei der Meßwellenlänge ab. Besonders einfach werden die kinetischen Gleichungen, falls bei der Bestrahlungswellenlänge Totalabsorption vorliegt. In diesem Falle muß aber eine Meßwellenlänge gefunden werden, bei der die Absorptionsänderung durch den Reaktionsumsatz in einem photometrisch günstigen Bereich ($0.4 < E < 1.3$) beobachtet werden kann [6]. Absorbiert das entstehende Photoprodukt ebenfalls bei der Bestrahlungswellenlänge, so kann nur in Ausnahmefällen auf die aufwendige Gleichung (2.16) bzw. (2.18) verzichtet werden. Das Verhältnis der ε' begrenzt den Umsatzgrad, bei dem innerhalb eines vorgegebenen Fehlers die angewendeten Näherungen Gültigkeit haben. Wegen der Vielfalt der Möglichkeiten sind die Auswertungsgleichungen in einer Tabelle (siehe Tab. 2.1) mit Beispielen zusammengefaßt.

3. Entwicklung neuer chemischer Aktinometer

Im Prinzip kann jede Photoreaktion, deren Mechanismus und deren Quantenausbeute bekannt ist, als chemisches Aktinometer verwendet werden. Besonders geeignet sind aber Photoreaktionen, die folgende Kriterien erfüllen:

a) Die Photoreaktion muß von ihrem Mechanismus her bekannt sein und nach Möglichkeit einheitlich verlaufen (siehe Kap. 2).
b) Die photochemische Quantenausbeute der Reaktion muß genau bestimmbar sein.
c) Die photochemische Quantenausbeute soll über einen möglichst großen Wellenlängenbereich konstant sein, damit das Aktinometer auch als Quantenzähler für polychromatische Strahler verwendet werden kann.
d) Die photochemische Quantenausbeute muß von der Bestrahlungsstärke oder der Intensität der Strahlungsquelle und der absoluten Photonenmenge, die vom Strahler während der aktinometrischen Messung abgegeben wird, unabhängig sein.
e) Der Empfindlichkeitsbereich des chemischen Aktinometers soll mit dem physikalischer Aktinometer vergleichbar sein. (z. B. Photodiode: 5 - 7 Zehnerpotenzen)
f) Der Reaktionsumsatz, der durch die Analyse der entstehenden Photoprodukte oder der zurückbleibenden Edukte bestimmt wird, soll mit geringem Aufwand und großer Genauigkeit meßbar sein. Da die UV/VIS-Spektroskopie beide Forderungen am besten erfüllt, soll das chemische Aktinometer direkt photometrisch auswertbar sein.
g) Nach Möglichkeit sollen Temperaturänderungen und die Gegenwart von Sauerstoff die Photoreaktion nicht beeinflussen.
h) Die Aktinometersubstanz muß thermisch stabil sein. Ebenso dürfen auch die Photoprodukte keine schnellen thermischen Neben- oder Rückreaktionen eingehen.
i) Die Aktinometersubstanz muß, sofern es sich nicht um ein reversibles, regenerierbares System handelt, leicht zugänglich und/oder billig sein.

Auf zwei der Forderungen soll im folgenden näher eingegangen werden, die Einheitlichkeit der Aktinometerreaktion und die

photometrische Auswertung.

Bei den im folgenden dargestellten Aktinometerneuentwicklungen handelt es sich keineswegs immer um einheitliche Photoreaktionen, jedoch zeigen entweder die Reaktionsspektren isosbestische Punkte oder die Extinktionsdiagramme [1, 7] sind linear, so daß man von einer spektroskopischen Einheitlichkeit sprechen kann. Außerdem kann durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen, wie z. B. Konzentrationsüberschuß oder hohe Konzentrationen, eine einfache Auswertung ermöglicht werden. Dies wird bei der Beschreibung der einzelnen Aktinometer genauer erläutert.

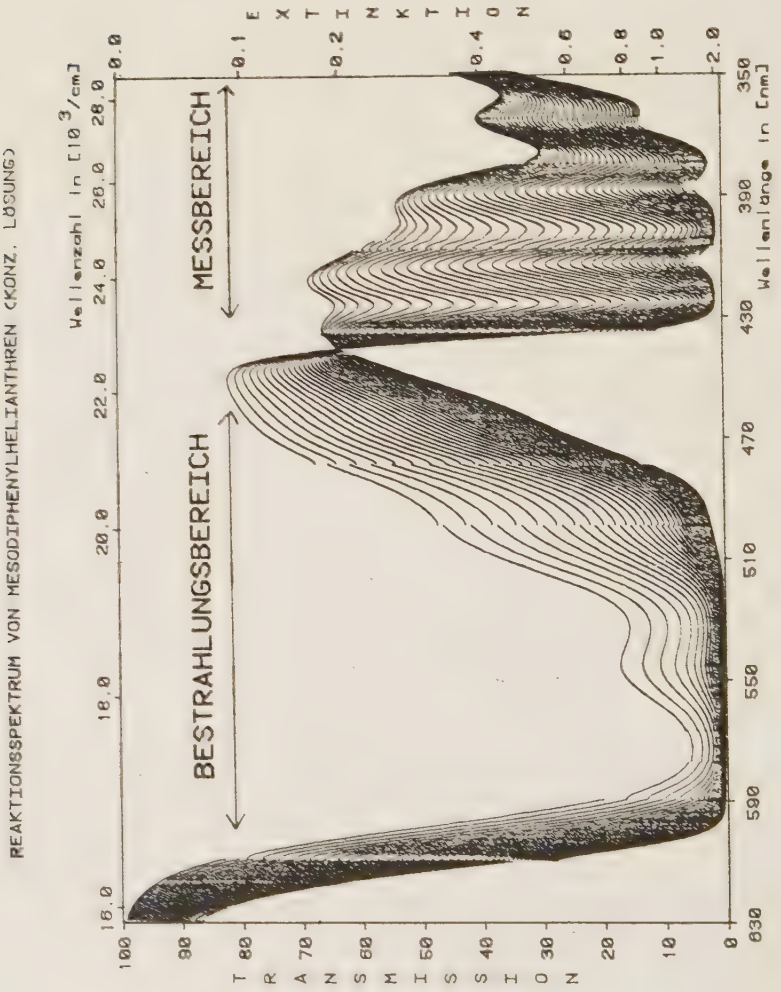
Zur photometrischen Auswertung ist anzumerken, daß die beiden unterschiedlichen Aktinometertypen, nämlich das totalabsorbierende und das teilabsorbierende System, unterschiedliche Anforderungen an die Spektren von Edukt und Produkt stellen. Bei totalabsorbierenden Systemen muß die Ausgangsverbindung im Spektralbereich der Bestrahlungswellenlängen hohe Extinktionskoeffizienten aufweisen, damit Lösungen mit relativ niedrigen Konzentrationen dennoch hohe Extinktionswerte bei der Bestrahlungswellenlänge erreichen. Andererseits muß es aber auch einen Spektralbereich geben, in dem entweder das Entstehen des Photoprodukts oder das Verschwinden des Edukts photometrisch beobachtet werden kann, d. h. der Extinktionskoeffizient bei der Beobachtungswellenlänge muß in einer Größenordnung liegen, daß bei den gegebenen, für die Totalabsorption notwendigen Konzentrationen eine Extinktion bei der Beobachtungswellenlänge zwischen 0.3 und 1.3 meßbar ist (siehe Abb. 3.1).

Nicht zwingend notwendig, jedoch für die Auswertung günstig ist außerdem sowohl bei totalabsorbierenden als auch bei teilabsorbierenden Systemen, wenn es Spektralbereiche gibt, wo entweder nur das Photoprodukt oder nur das Edukt absorbiert. Wird in diesem Spektralbereich die Extinktion in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit gemessen, kann bei bekanntem Extinktionskoeffizienten direkt die Konzentrationsänderung einer Komponente angegeben werden und daraus unmittelbar die photochemische Quantenausbeute berechnet werden.

Im folgenden werden die neu entwickelten Aktinometer einzeln

beschrieben, ihre Reaktionskonstanten angegeben und ihre Verwendung als Aktinometer diskutiert.

Abb. 3.1: Reaktionsspektrum mit totalabsorbierendem Bestrahlungs- und teilabsorbierendem Meßbereich (konzentrierte MDH-Lösung)

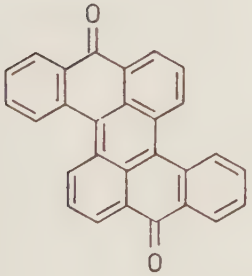


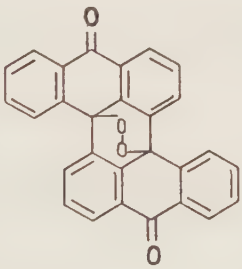
3.1. Das Heterocoerdianthron-Aktinometer

Zunächst soll das Heterocoerdianthron-(HCD)-Aktinometer vorgestellt werden. Es ist das erste Aktinometer für den Bereich der sichtbaren Strahlung, das relativ einfach auszuwerten ist, genaue und reproduzierbare Meßergebnisse liefert und deshalb das vorher empfohlene, wegen seiner Dunkelreaktionen aber recht ungenaue und aufwendige Kalium-Reineckat-Aktinometer [2,4,5] abgelöst hat.

3.1.1. Reaktionsmechanismus und Kinetik

Bestrahlt man in Toluol gelöstes HCD mit Licht zwischen 400 und 580 nm bei Anwesenheit von Sauerstoff, so reagiert es über Selbstsensibilisierungsschritte zum Endoperoxid: [24 - 27]





HCD + O_2 $\xrightarrow{h \cdot \nu}$ HCDPO

Da sowohl angeregtes Singulett- als auch angeregtes Triplett-HCD den Sauerstoff zum $^1O_2$ aktivieren, der dann die Endoperoxidbildung bewirkt, ist die Reaktion in folgende Teilschritte zerlegbar:

1) Anregung von HCD $\quad HCD \xrightarrow{h\cdot\nu} {}^1HCD$

2) Fluoreszenz von $^1HCD \quad {}^1HCD \xrightarrow{k_2} HCD + h\cdot\nu'$

3) Intersystem crossing von $^1HCD \quad {}^1HCD \xrightarrow{k_3} {}^3HCD$

4) Sensibilisierung von O_2 über Singulett-HCD $\quad {}^1HCD + O_2 \xrightarrow{k_4} {}^3HCD + {}^1O_2$

5) Sensibilisierung von O_2 über Triplett-HCD $\quad {}^3HCD + O_2 \xrightarrow{k_5} HCD + {}^1O_2$

6) Bildung des Endoperoxids $\quad HCD + {}^1O_2 \xrightarrow{k_6} HCDPO$

7) Strahlungslose Desaktivierung von $^1O_2 \quad {}^1O_2 \xrightarrow{K_7} O_2$

Außer den Desaktivierungsprozessen des HCD wird folgender Reaktionsschritt vernachlässigt:

$$ {}^1HCD + O_2 \xrightarrow{k_8} {}^3HCD + O_2 $$

Zur Berechnung der photochemischen Quantenausbeute der Reaktion wird nach einem Verfahren von Mauser [1] das matrixartige Reaktionsschema aufgestellt, die Differentialgleichungen für alle beteiligten Komponenten formuliert, nach der Bodenstein-Hypothese die Differentialgleichungen der Zwischenprodukte gleich null gesetzt und damit ein Zusammenhang zwischen der absorbierten Lichtmenge $I_{abs.}$ und der Änderung der HCD-Konzentration, die photometrisch meßbar ist, hergestellt:

MAUSER-SCHEMA:

k	HCD	^{1}HCD	^{3}HCD	O_2	$^1O_2$	HCDPO	$\dot{x}_k$
1	-1	+1					$I_{abs.}$
2	+1	-1					$k_2 \cdot [^1HCD]$
3		-1	+1				$k_3 \cdot [^1HCD]$
4		-1	+1	-1	+1		$k_4 \cdot [^1HCD] \cdot [O_2]$
5	+1		-1	-1	+1		$k_5 \cdot [^3HCD] \cdot [O_2]$
6	-1				-1	+1	$k_6 \cdot [HCD] \cdot [^1O_2]$
7				+1	-1		$k_7 \cdot [^1O_2]$

Daraus ergibt sich für HCD folgende Geschwindigkeitsgleichung:

$$- d[HCD] / dt = I_{abs.} - k_2 \cdot [^1HCD] - k_5 \cdot [^3HCD] \cdot [O_2] + k_6 \cdot [HCD] \cdot [^1O_2] \qquad (3.1)$$

Nach Anwendung der Bodenstein-Hypothese erhält man folgenden Ausdruck:

$$-d[HCD]/dt = \underbrace{\frac{k_6 \cdot [HCD]}{k_6\ HCD\ + k_7}}_{A} \cdot \underbrace{\left(\frac{k_4 \cdot [O_2]}{k_2 + k_3 + k_4 \cdot [O_2]} \right)}_{B} + \underbrace{\frac{k_3 + k_4 \cdot [O_2]}{k_2 + k_3 + k_4 \cdot [O_2]}}_{C} \cdot I_{abs.} \qquad (3.2)$$

$$\varphi^{HCD}$$

In der Gleichung (3.2) setzt sich die photochemische Quantenausbeute φ^{HCD} aus drei Termen zusammen, deren physikalische Bedeutung zu erklären ist:
Term A stellt den Bruchteil von $^1O_2$ dar, der nicht desaktiviert (k_7) wird, sondern mit HCD zum Endoperoxid HCDPO reagiert (k_6). Term B stellt den Bruchteil von ^{1}HCD dar, der weder strahlungslos desaktiviert (k_2) wird, noch durch Intersystem crossing ins Triplett übergeht (k_3), sondern direkt Sau-

erstoff zum $^1O_2$ aktiviert (k_4). Term C stellt den Bruchteil von ^{1}HCD dar, der zunächst über ein Intersystem crossing in ^{3}HCD übergeht, welches seinerseits mit 100 %-iger Ausbeute $^1O_2$ bildet (k_4). Die Summe der Terme B und C stellt also den Gesamtbruchteil von HCD dar, der entweder direkt über das Singulett oder indirekt über das Triplett Sauerstoff zum $^1O_2$ aktiviert. Brauer et al. [25] kommen über ähnliche kinetische Betrachtungen zu folgender Gleichung:

$$-d[HCD]/dt = k_6\cdot[HCD]/(k_6\cdot[HCD] + k_7)\,(Q_t + 2\cdot K\cdot[O_2])/(1 + K\cdot[O_2])\cdot I_{abs.} \qquad (3.3)$$

Mit $Q_t = k_3/(k_2 + k_3)$ und $K = k_4\cdot[O_2]/(k_2 + k_3)$ läßt sich Gleichung (3.3) jedoch in Gleichung (3.2) überführen.

3.1.2. Verwendung als Aktinometer

Die Gleichungen (3.2) bzw. (3.3) machen deutlich, daß die photochemische Quantenausbeute bei der selbstsensibilisierten Oxidation des HCD sowohl von der Sauerstoff- als auch von der HCD-Konzentration abhängt. Bei einer Verwendung der Photoreaktion als Aktinometer hätte dies eine unpraktikable, komplizierte kinetische Auswertung zur Folge, wenn das System nicht durch Näherungen und Variation der Versuchsbedingungen vereinfacht werden kann.

1. Näherung:

Ungeachtet des komplizierten Reaktionsschemas wird die Reaktion als einfache, spektroskopisch einheitliche, irreversible Photooxidation $A + O_2 \xrightarrow{h\cdot\nu} B$ ausgewertet, da die Extinktionsdiagramme linear sind (Abb. 3.3) und im Derivativreaktionsspektrum isokline Punkte auftreten (Abb. 3.4).

Die Reaktionskonstanten $Q = \varphi_1^A\cdot\varepsilon_A' = (4.3\pm0.3)\cdot10^3$ cm$^2\cdot$mol^{-1} und die photochemische Quantenausbeute $\varphi_1^A = 0.28$ wurden durch formale Integration [1] aus dem Anfangsbereich der Extinktions-Zeit-Diagramme berechnet. Diese Werte stimmen gut mit Werten von Brauer ($\varphi_1^A = 0.31$) überein. Jedoch ergeben Versuche, die

Abb. 3.2: Reaktionsspektrum von HCD in Toluol λ' = 546 nm

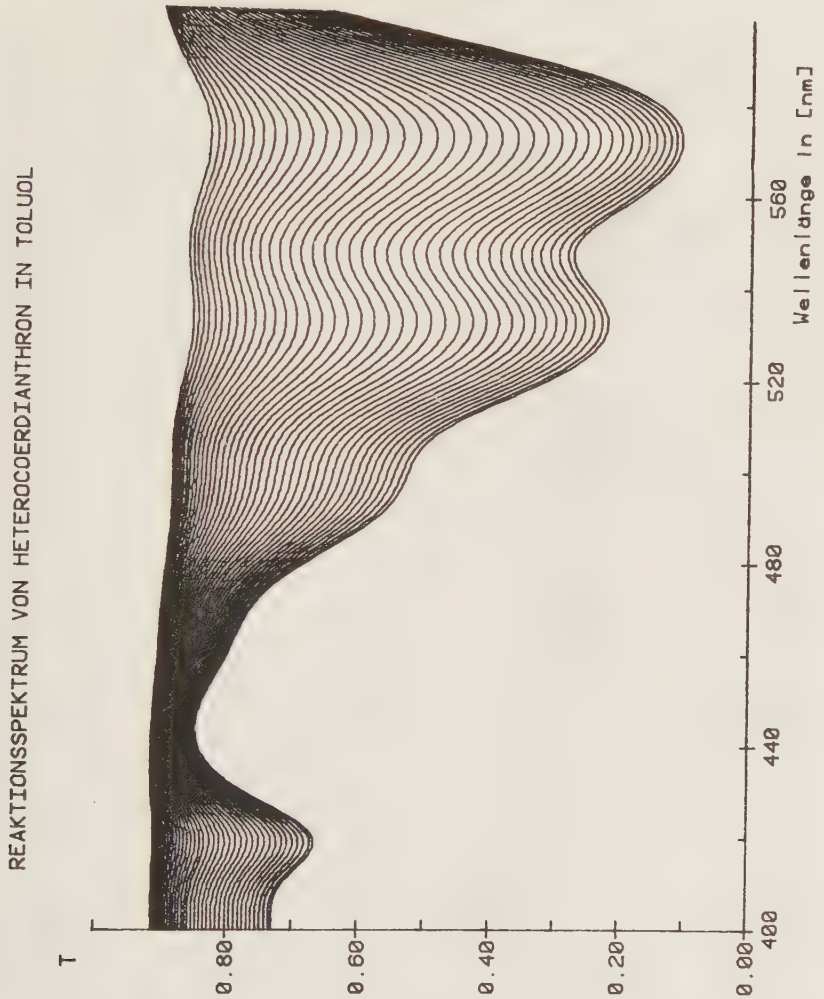


Abb. 3.3: Extinktionsdiagramm von HCD in Toluol λ' = 546 nm

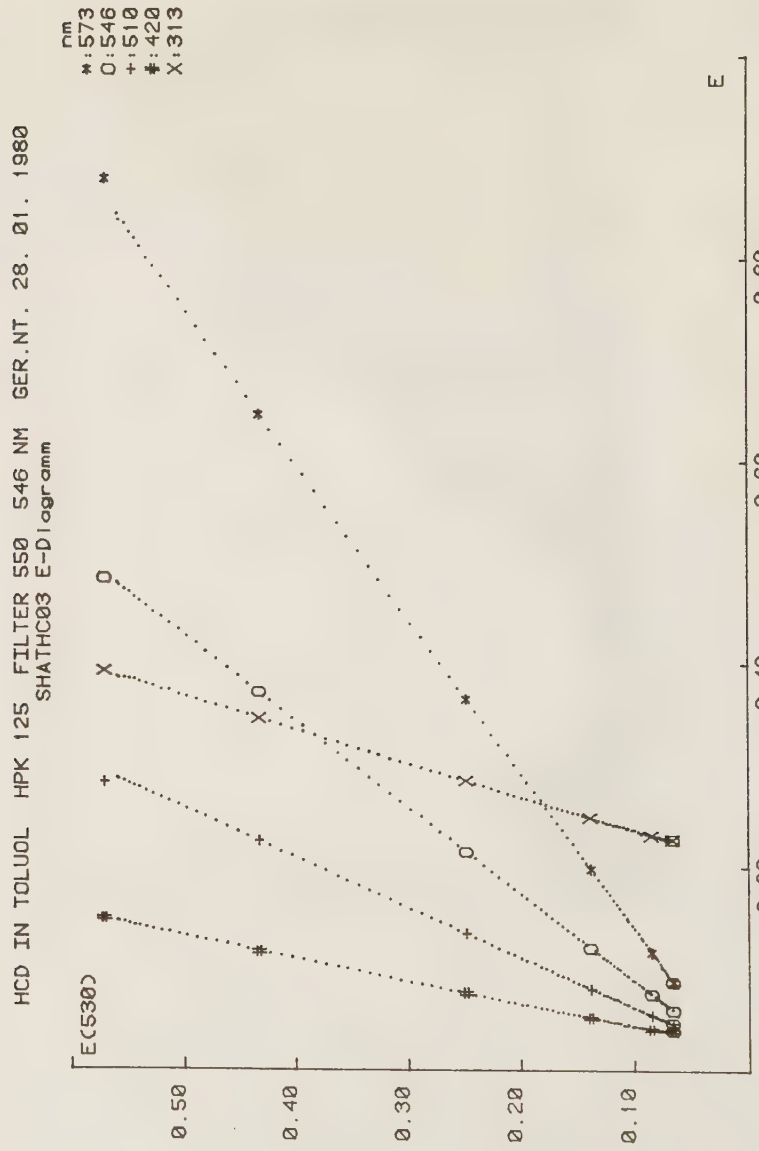
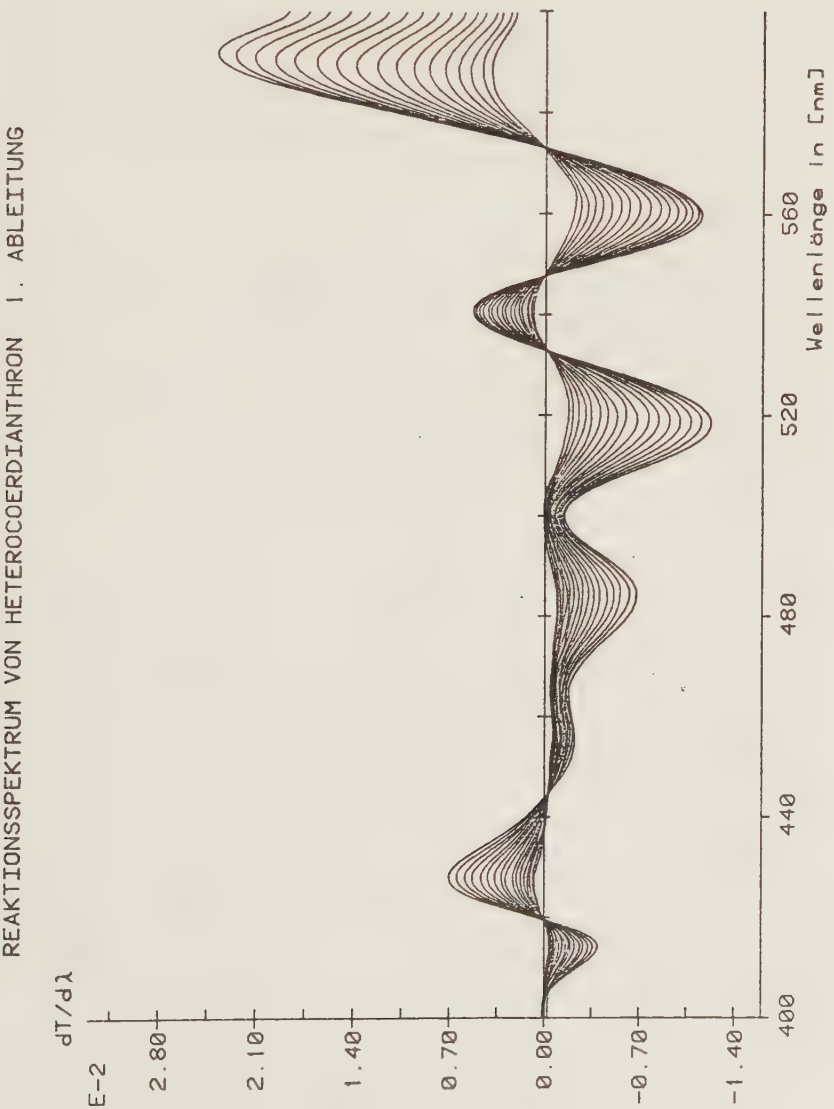


Abb. 3.4: Derivativ-Reaktionsspektrum von HCD in Toluol



Extinktions-Zeit-Kurven aus den Reaktionskonstanten über das Runge-Kutta-Verfahren [28] zurückzusimulieren, große Fehler bei Berücksichtigung des gesamten Reaktionsverlaufs (Abb. 3.5). Beschränkt man die Auswertung auf den Reaktionsanfang bis 20 % Umsatz an HCD wird die Simulation etwas besser (Abb. 3.6). Im Simulationsdiagramm sind zusätzlich die Simulationskurven eingezeichnet, wenn die untere bzw. obere Fehlerschranke der Reaktionskonstanten berücksichtigt wird ("Fehlertrompete").

2. Näherung:

Der Forderung entsprechend, daß die Auswertung einer aktinometrischen Messung so einfach wie möglich gehalten werden soll, wird eine hochkonzentrierte ($c_{HCD} > 1.9 \cdot 10^{-4}$ mol·l^{-1}) HCD-Lösung, die bei der Bestrahlungswellenlänge λ' = 546 nm das Licht vollständig absorbiert (E'>3), als Aktinometer getestet. Als Meßwellenlänge wird λ = 418 nm gewählt. Da sowohl bei der Bestrahlungs- als auch bei Meßwellenlänge nur HCD absorbiert (siehe Abb. 3.2), wird folgende Auswertungsgleichung angewendet (siehe Kapitel 2):

$$\Delta E_{418} / \Delta t = I \cdot \varphi^{HCD} \cdot \varepsilon_{HCD,418} \qquad (3.4)$$

Wie Tabelle 1 jedoch zeigt, kann ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktion und Bestrahlungszeit auch für den Anfangsbereich der Reaktion nicht gefunden werden, jedoch zeigt sich, wie erwartet, eine starke Sauerstoffabhängigkeit (Tab. 3.1).

Tab. 3.1: Intensitäten in $[10^{-9}$ Einstein·cm^{-2}·s$^{-1}]$

Meßpunktbereich	Luft	5 min. O_2	10 min. O_2	25 min. O_2
1 - 10	10.5	-	-	18.0
1 - 15	8.8	-		17.0
1 - 20	8.3	7.6	10.7	16.3
1 - 25	7.9	7.4	10.1	-
1 - 30	7.5	7.1	9.6	14.2
1 - 35	-	6.7	9.1	-

Abb. 3.5: Runge-Kutta-Simulation der Photoreaktion von HCD (Gesamtbereich)

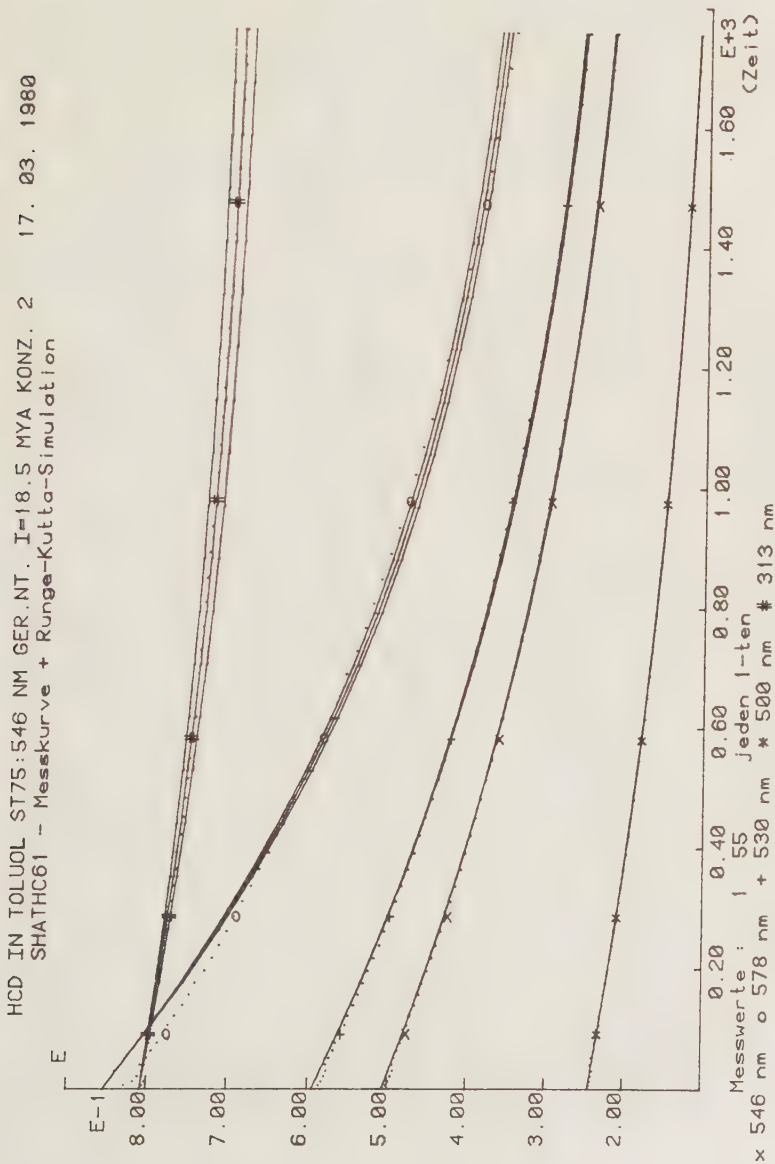
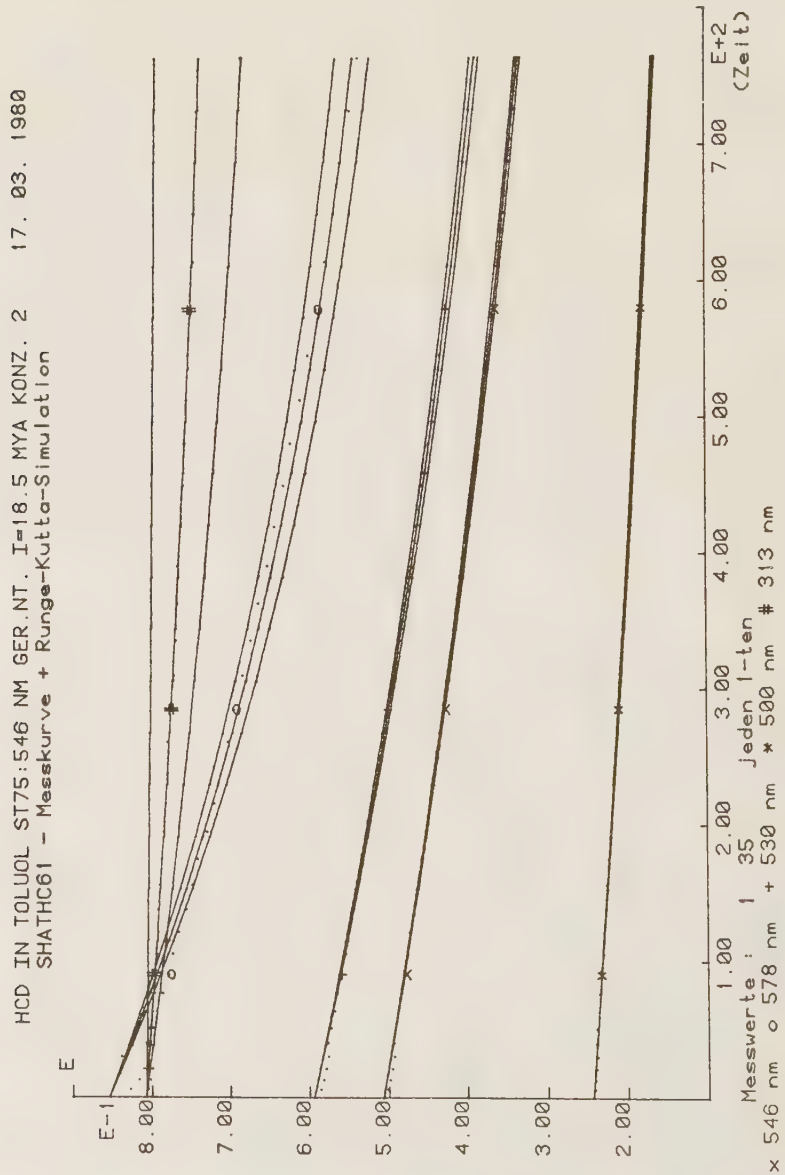


Abb. 3.6: Runge-Kutta-Simulation der Photoreaktion von HCD (Anfangsbereich)



3. Näherung:

Da bei der Bestrahlungswellenlänge nur die Ausgangsverbindung absorbiert ($\varepsilon'_B = 0$), kann für eine verdünnte Lösung ($E' < 1$) folgende Gleichung zur photokinetischen Auswertung herangezogen werden (siehe Kapitel 2):

$$\ln (10^{E'} - 1) = \ln (10^{E'_0} - 1) - 2.303 \cdot I \cdot \varphi^{HCD} \cdot \varepsilon'_{HCD} \cdot t \quad (3.5)$$

(E' = Extinktion bei der Bestrahlungswellenlänge)

Wegen der Konzentrationsabhängigkeit der photochemischen Quantenausbeute φ^{HCD} ist das $\ln(10^{E'} - 1)$ - t - Diagramm nur für einen bestimmten HCD-Konzentrationsbereich und nur für den Anfangsbereich der Bestrahlungszeit linear (Abb. 3.7). Deshalb müssen die Reaktionsbedingungen zur Verwendung von HCD als chemischem Aktinometer genau festgelegt werden.

Zunächst muß die HCD-Konzentration so gewählt werden, daß sie 1 % der Sauerstoff-Konzentration in luftgesättigtem Toluol nicht überschreitet, damit bei der Auswertung die Sauerstoff-Konzentration in guter Näherung als konstant angenommen werden kann. Deshalb wird die HCD-Konzentration auf $3.2 \cdot 10^{-5}$ Mol$\cdot$l^{-1} festgelegt. Dies ergibt eine Extinktion bei 546 nm von 0.5. Diese Anfangsextinktion muß nicht nur für die Linearität des $\ln(10^{E'} - 1)$ - t Diagramms, sondern auch wegen der Konzentrationsabhängigkeit der photochemischen Quantenausbeute φ^{HCD} bei jeder aktinometrischen Messung genau eingehalten werden. Die Abweichungen in der Anfangsextinktion müssen kleiner als 0.01 Extinktionseinheiten bleiben, um die Fehlerschranken auf $\pm$ 1 % zu begrenzen (Abb. 3.8).

Für eine HCD-Konzentration von $3.2 \cdot 10^{-5}$ Mol$\cdot$l^{-1} und eine O_2-Konzentration von ca. $2 \cdot 10^{-3}$ Mol$\cdot$l^{-1} in luftgesättigtem Toluol beträgt die photochemische Quantenausbeute $\varphi^{HCD} = 0.016 \pm 0.001$. Die Kalibrierungsmethode hierzu wird genauer in Kapitel 4 beschrieben. Die Quantenausbeute ist im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-11} Einstein$\cdot$cm$^{-2}\cdot$s^{-1} intensitätsunabhängig und im Bereich zwischen 400 und 580 nm von der Bestrahlungswellenlänge

Abb. 3.7: $\ln(10^{E'} - 1)$ - t - Diagramm von HCD

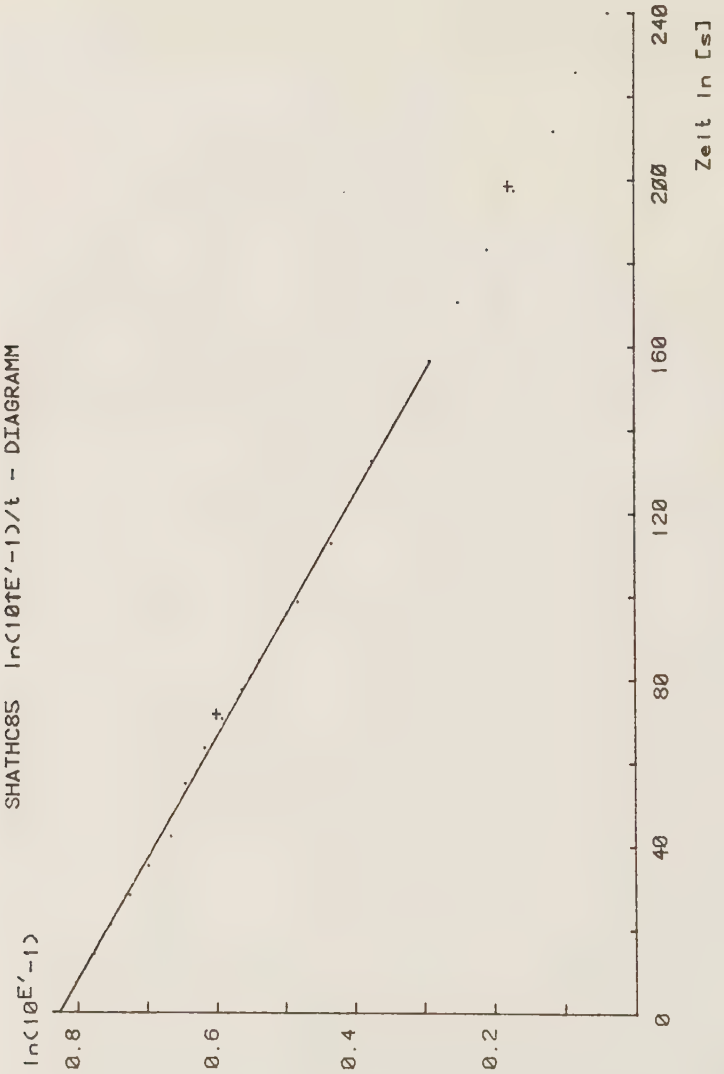
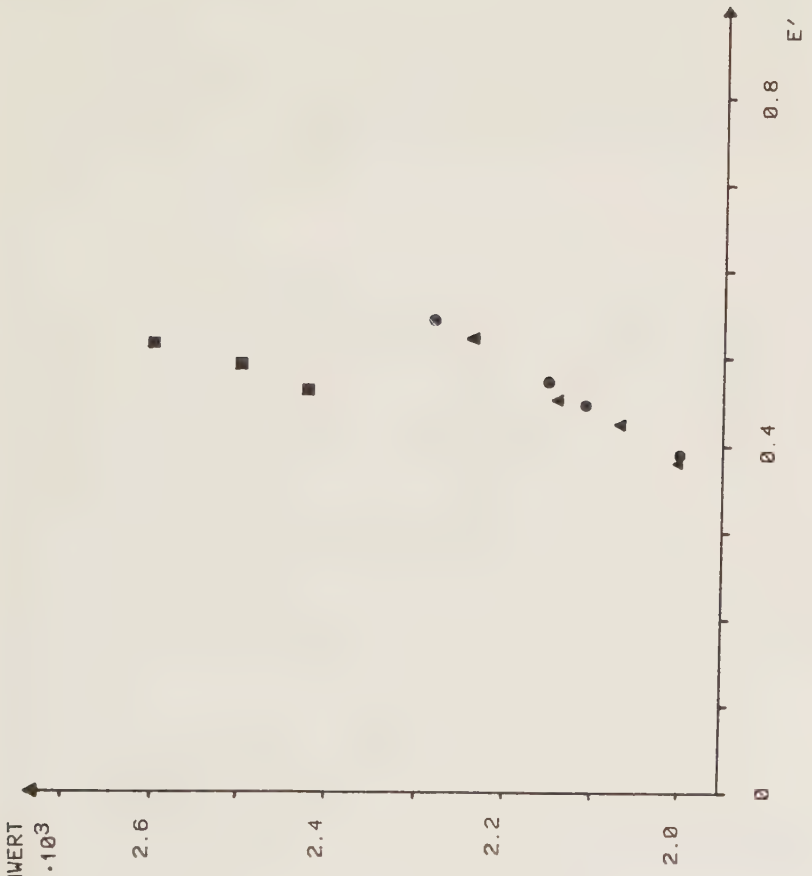


Abb. 3.8: Änderung der Reaktionskonstanten in Abhängigkeit von der Anfangextinktion E'



unabhängig. Dies ergeben Messungen bei den Quecksilber-Linien λ' = 405/8 nm, λ' = 546 nm und λ' = 577/9 nm. Die für die Auswertung notwendigen Extinktionskoeffizienten des HCD bei der Bestrahlungswellenlänge ε' sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt.

Tabelle 3.2:

λ' [nm]	405/8	546	577/9
ε'_{HCD} $[l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$	3200	15900	27000

3.1.3. Vorgehensweise bei der aktinometrischen Messung

Eine luftgesättigte toluolische HCD-Lösung der Konzentration $3.2 \cdot 10^{-5}$ Mol l^{-1} (E_{546} = 0.500 $\pm$ 0.010) wird mit Licht zwischen λ' = 400 nm und λ' = 580 nm bestrahlt, wobei die Extinktion bei der Bestrahlungswellenlänge in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit t gemessen wird. Zu dieser Messung empfiehlt sich eine kombinierte Meß- und Bestrahlungsapparatur [29], die für photokinetische Untersuchungen jeder Art gut geeignet ist. Aus den gemessenen Extinktionswerten wird ein $\ln(10^{E'} - 1)$-t-Diagramm erstellt und für den linearen Anfangsbereich die Steigung m bestimmt, aus der sich die Bestrahlungsstärke folgendermaßen berechnen läßt:

$$I_o = m / (2.303 \cdot 1000 \cdot \varphi^{HCD} \cdot \varepsilon'_{HCD}) = W(\lambda') \cdot m \qquad (3.6)$$

Der Auswertungsfaktor $W(\lambda')$ lautet für die Quecksilberlinien im Bestrahlungswellenlängenbereich:

Tabelle 3.3:

λ' [nm]	405/8	546	577/9
$W(\lambda')$ $[10^{-6}$ Einstein $\cdot cm^{-2}]$	8.48	1.71	1.01

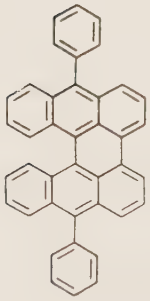
3.1.4. Zusammenfassung:

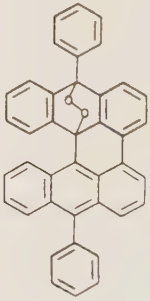
HCD ist das erste Aktinometer für sichtbares Licht (400 - 580 nm), das absolute Bestrahlungsstärken genau und reproduzierbar messen kann. Nachteil des Aktinometers ist seine relativ aufwendige graphische Auswertung und die relativ komplizierte Synthese der Verbindung. Allerdings ist das System reversibel, d. h. das Edukt kann durch UV-Bestrahlung (siehe Kapitel 3.3) wieder zurückgewonnen werden.

3.2. Das Mesodiphenylhelianthren-Aktinometer

Da das HCD-Aktinometer nur genaue Ergebnisse liefert, wenn die vorgeschriebenen Versuchsbedingungen (v. a. HCD-Konzentration) streng eingehalten werden und wenn die relativ aufwendige graphische Auswertung ordentlich durchgeführt wird, ist nach weiteren, besseren und einfacher auszuwertenden Aktinometern für sichtbares Licht gesucht worden. Als besonders günstige Aktinometersubstanz erweist sich das Mesodiphenylhelianthren (MDH), das bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 475 bis 610 nm ebenso wie das vorher beschriebene HCD in einer selbstsensibilisierten Photooxidation zum Endoperoxid (MDHPO) reagiert. Warum dieses Aktinometer trotz desselben Reaktionsmechanismus einfacher als das HCD-Aktinometer auszuwerten ist, wird aus den kinetischen Betrachtungen im folgenden Kapitel deutlich.

3.2.1. Reaktionsmechanismus und Kinetik





MDH + O_2 $\xrightarrow{h \cdot \nu}$ MDHPO

Da die Photoreaktion des MDH zum MDHPO analog der selbstsensibilisierten Photooxidation des HCD zum HCDPO abläuft, können

dieselben Reaktionsschritte 1 bis 7 formuliert werden und es gelten dieselben kinetischen Gesetzmäßigkeiten. Für die photochemische Quantenausbeute ergibt sich ebenfalls derselbe Ausdruck: [30]

$$\varphi^{MDH} = \underbrace{\frac{k_6 \cdot [MDH]}{k_7 + k_6 \cdot [MDH]}}_{A} \cdot \left(\underbrace{\frac{k_4 \cdot [O_2]}{k_2 + k_3 + k_4 [O_2]}}_{B} + \underbrace{\frac{k_3 + k_4 \cdot [O_2]}{k_2 + k_3 + k_4 \cdot [O_2]}}_{C} \right) \qquad (3.7)$$

Die Herkunft der Terme A, B und C ist in Kapitel 3.1.1 ausführlich erklärt.

Trotz des komplizierten Ausdruckes für die photochemische Quantenausbeute φ^{MDH} erscheint die Reaktion spektroskopisch einheitlich, was aus den Isosbesten im Reaktionsspektrum (siehe Abb. 3.9) und den linearen Extinktionsdiagrammen (siehe Abb. 3.10) hervorgeht.

Wird die photochemische Quantenausbeute über die Stern-Vollmer-Beziehung ausgedrückt (siehe Kapitel 3.1.1), gilt folgende Gleichung:

$$\varphi^{MDH} = (k_6 \cdot [MDH]) / (k_7 + k_6 \cdot [MDH]) \; (Q_t + 2 \cdot K \cdot [O_2]) / (1 + K \cdot [O_2]) \qquad (3.8)$$

Dabei stellt $Q_t = k_3/(k_2 + k_3)$ eine vereinfachte Formel für die Triplett-Ausbeute über Intersystem-Crossing dar - die Desaktivierung von MDH wird vernachlässigt!- , während die Stern-Vollmer-Konstante $K = k_4 \cdot [O_2]$ für die Triplett-Ausbeute mit Energieübertragung (Quenching) eingesetzt wird. Mit dem Foote'schen Reaktionsparameter $\beta = k_7/k_6$, einer Art Wirkungsgrad für den Singulett-Sauerstoff (k_7 = Desaktivierungskonstante des $^1O_2$, k_6 = Reaktionskonstante für Endoperoxidbildung), ergibt sich:

$$\varphi^{MDH} = [MDH] / ([MDH] + \beta) \cdot (Q_t + 2 \cdot K \cdot [O_2]) / (1 + K \cdot [O_2]) \qquad (3.9)$$

Abb. 3.9: Reaktionsspektrum von MDH in Cyclohexan $\lambda' = 546$ nm

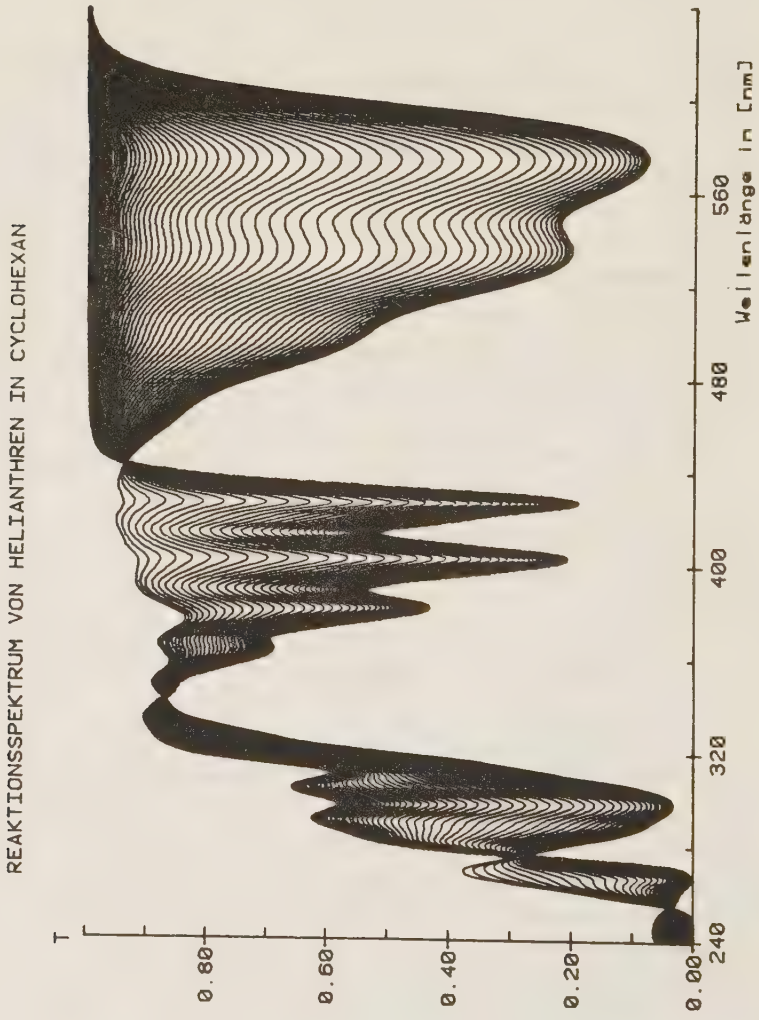
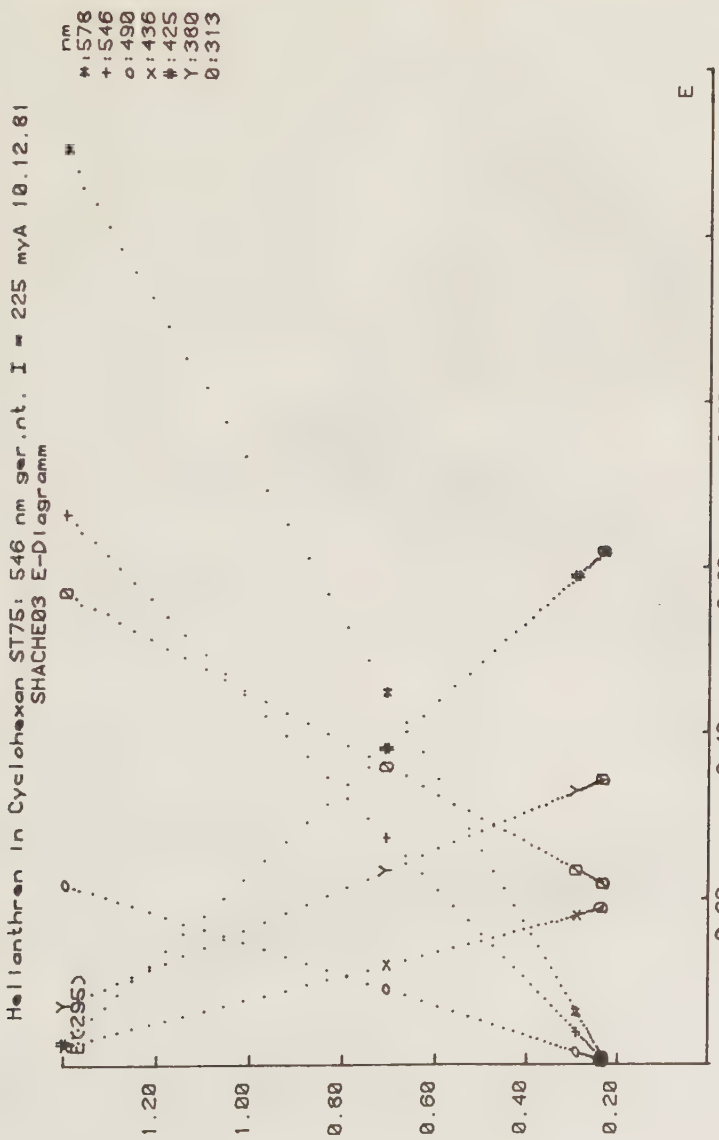


Abb. 3.10: E-Diagramm von MDH in Cyclohexan λ' = 546 nm



Der β-Wert liegt für MDH in Toluol bei $5.1 \cdot 10^{-6}$ Mol. [30] Wird die Konzentration an MDH so eingestellt, daß β gegenüber der MDH-Konzentration in Gleichung (3.9) vernachlässigt werden kann ($c > 5 \cdot 10^{-4}$ Mol$\cdot l^{-1}$), kürzt sich der erste Bruch in Gleichung (3.9) weg und die photochemische Quantenausbeute φ^{MDH} hängt für hohe MDH-Konzentrationen nur noch von der Sauerstoffkonzentration ab, die aber auf Grund des großen Überschusses als konstant angenommen werden kann. Eine ausreichend hohe Konzentration ist beim MDH im Gegensatz zum HCD, das sich nicht so gut in Toluol löst, erreichbar. Die Konzentrationsunabhängigkeit der Quantenausbeute bei hohen MDH-Konzentrationen ist experimentell nachgeprüft worden: Selbst eine Verdünnung auf die halbe Konzentration bewirkt keine Änderung der photochemischen Quantenausbeute.

Gleichzeitig ergibt sich bei solch hohen MDH-Konzentrationen ein weiterer Vorteil: Die Lösung wird totalabsorbierend im Bereich zwischen 475 und 610 nm (siehe Abb. 3.11).

Daher reduziert sich die komplizierte Auswertungsgleichung (3.9) auf einen einfachen, linearen Zusammenhang (siehe Abb. 3.12) zwischen der Konzentrationsänderung von MDH und der Bestrahlungsstärke (siehe Kapitel 2):

$$\dot{a} = da/dt = - db/dt = - I \cdot \varphi^{MDH} \cdot 1/d \qquad (3.10)$$

(d = 1 cm = Schichtdicke der Küvette)

Wird die Konzentrationsänderung über die Extinktion bei 429 nm gemessen, gilt folgende Auswertungsgleichung:

$$\dot{E} = dE/dt = I \cdot \varphi^{MDH} \left(\varepsilon_{MDHPO,429} - \varepsilon_{MDH,429} \right) \qquad (3.11)$$
$$= W \cdot I_o$$

Um Mittels dieser Beziehung die photochemische Quantenausbeute φ^{MDH} berechnen zu können, müssen zunächst die Extinktionskoeffizienten von MDHPO und MDH für die Beobachtungswellenlänge λ = 429 nm bestimmt werden:

Abb. 3.11: Reaktionsspektrum von MDH in Toluol (konz. Lösung)

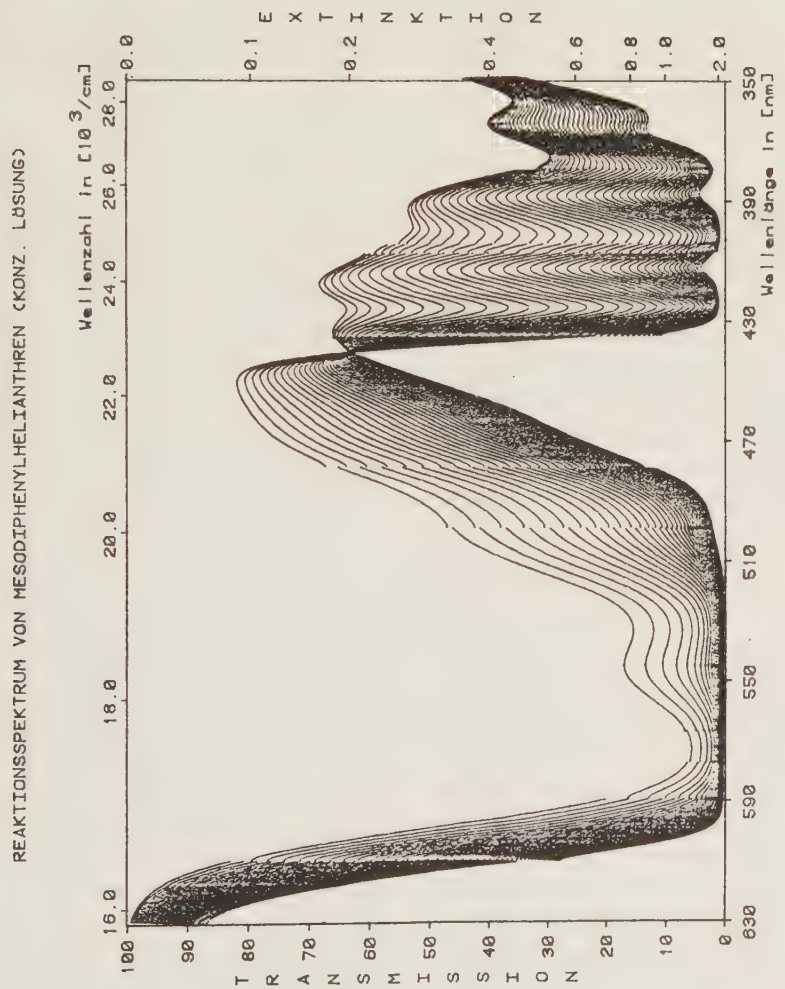
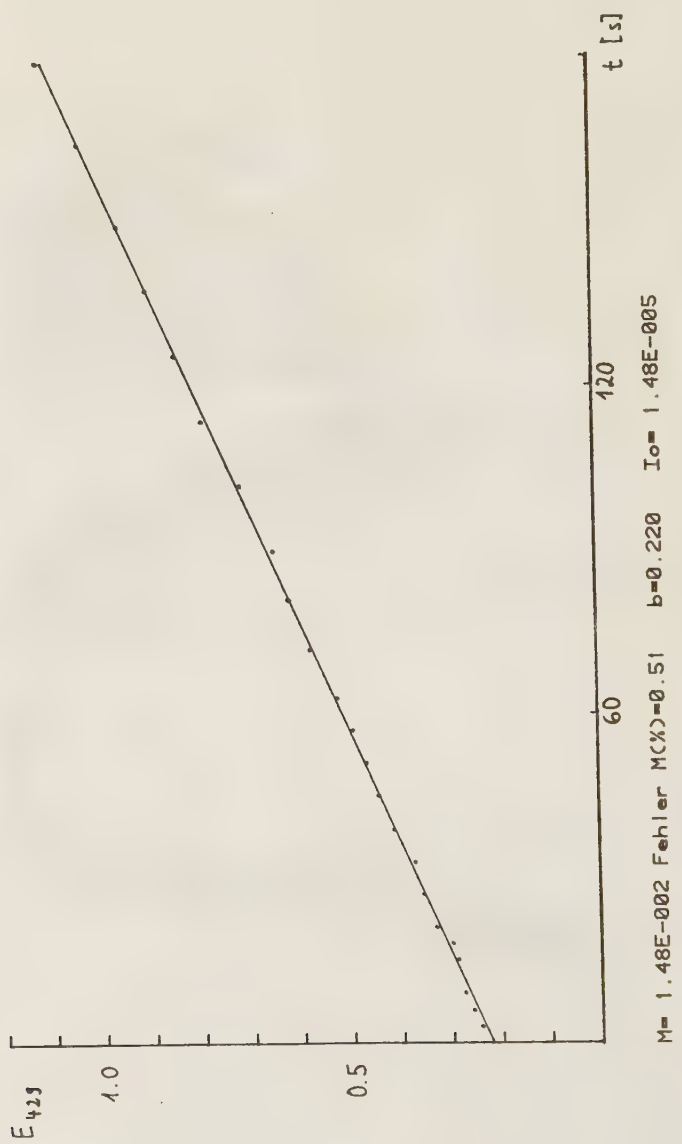


Abb. 3.12: Extinktion-Zeit-Diagramm von MDH (konz. Lösung)



$$\varepsilon_{MDH,429} = 610\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$
$$\varepsilon_{MDHPO,429} = 18850\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Über eine Kalibrierungsmethode, die genauer in Kapitel 4 beschrieben wird, kann dann die photochemische Quantenausbeute bestimmt werden:

$$\varphi^{MDH} = 0.225 \ .$$

Für eine aktinometrische Messung wird allerdings nur der Auswertungsfaktor $W = 1000 \cdot \varphi^{MDH} (\varepsilon_{429,MDH} - \varepsilon_{429,MDHPO}) = (4.1 \pm 0.1) \cdot 10^6\ cm^2 \cdot mol^{-1}$ benötigt, der für alle Bestrahlungswellenlängen zwischen 475 und 610 nm konstant ist und somit die Messung einer polychromatischen Lichtquelle im entsprechenden Wellenlängenbereich zuläßt. MDH kann damit als Quantenzähler verwendet werden. Der Auswertungsfaktor W ist über mehrere unabhängige Kalibrierungsmethoden (siehe Kapitel 4) bestimmt worden und stimmt gut mit Vergleichsmessungen mittels einer bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig geeichten Photo-PIN-Diode [14] überein.

3.2.2. Vorgehensweise bei aktinometrischen Messungen

Da eine einfache und genaue Auswertung nur möglich ist, wenn während der gesamten Bestrahlungszeit Totalabsorption gewährleistet ist, muß bei Bestrahlung zwischen 520 nm und 580 nm eine $5 \cdot 10^{-4}$-molare, bei Bestrahlung zwischen 580 und 610 nm bzw. zwischen 475 und 520 nm eine $1 \cdot 10^{-3}$-molare MDH-Lösung verwendet werden. Die Lösung, die vor der Bestrahlung durch Schütteln mit Luft angereichert bzw. gesättigt wird, wird unter Rühren bestrahlt, wobei die Bestrahlung mehrmals unterbrochen wird, um nach kräftigem Schütteln die Extinktion bei λ= 429 nm (Absorptionsmaximum von MDHPO) zu messen. Aus der Extinktionsänderung pro Bestrahlungszeiteinheit kann direkt durch Division durch den Auswertungsfaktor $W = (4.1 \pm 0.1) \cdot 10^6\ cm^2 \cdot mol^{-1}$ die Intensität der Strahlungsquelle berechnet werden. Man erhält so für jeden Meßpunkt einen Wert für die Bestrahlungsstärke, kann diese Werte mitteln und über die Standardabweichung die Linearität der Meßergebnisse bzw. die Stabilität der Strahlungsquelle be-

urteilen. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß wegen des einheitlichen Auswertungsfaktors für alle Bestrahlungswellenlängen zwischen 475 und 610 nm auch polychromatisches Licht gemessen werden kann.

3.2.3. Zusammenfassung

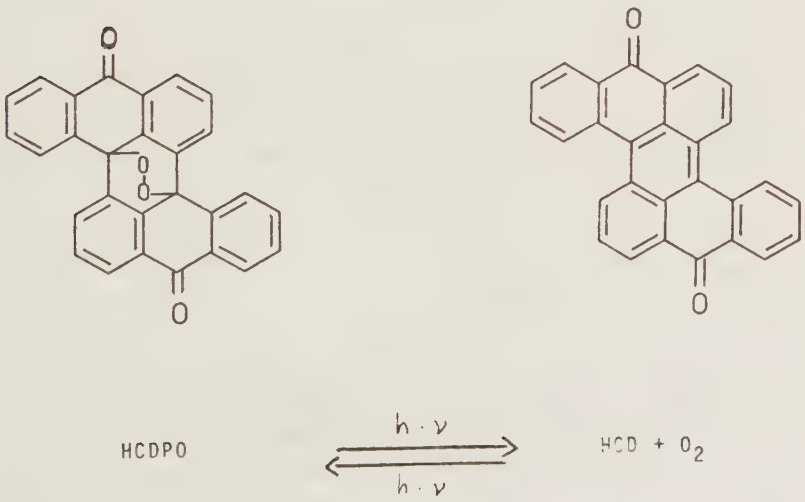
Mit MDH wurden eine Substanz gefunden, die sich ausgezeichnet als chemisches Aktinometer für den Wellenlängenbereich zwischen 475 und 610 nm eignet. Der günstige β-Wert und die hohen Extinktionskoeffizienten von MDH ermöglichen es, trotz des komplizierten Reaktionsmechanismus für relativ niedrige Konzentrationen eine konzentrationsunabhängige photochemische Quantenausbeute und gleichzeitig Totalabsorption zu erhalten. Deshalb kann das MDH-Aktinometer sehr viel einfacher ausgewertet werden als das konkurrierende HCD-System. Ein weiterer Vorteil von MDH ist die Verwendbarkeit als Quantenzähler, ein Nachteil gegenüber HCD ist die Irreversibilität der Photoreaktion. MDH kann nicht regeneriert werden, ist allerdings einfacher als HCD zu synthetisieren [27, 31].

3.3. Das Endoperoxid des Heterocoerdianthron

Im folgenden werden Aktinometersysteme vorgestellt, mit denen hauptsächlich ultraviolette Strahlung gemessen werden kann. Da es für diesen Wellenlängenbereich bereits einige Aktinometersysteme gibt, wie z. B. das Eisenoxalat-Aktinometer oder das Aberchrome 540, ist das Hauptziel der Entwicklung auf die möglichst einfache Bedienung gerichtet. Deshalb ist das Endoperoxid des HCD (HCDPO), die farblose Komponente des photochromen HCD-Systems (siehe Kap. 3.1), auf seine Eignung als Aktinometer für ultraviolette Strahlung getestet worden.

3.3.1. Reaktionsmechanismus und Kinetik

Bestrahlt man eine Lösung von HCDPO in Toluol mit Licht der Wellenlänge $\lambda' = 313$ nm, so zersetzt sich HCDPO photolytisch zu HCD und Sauerstoff: [27, 32]



Es handelt sich um eine spektroskopisch einheitliche (siehe E-Diagramme, Abb. 3.13) Photogleichgewichtsreaktion, die als Reaktion $A \underset{h\cdot\nu}{\overset{h\cdot\nu}{\rightleftharpoons}} B$ kinetisch ausgewertet werden kann (siehe Kapitel 2).

Sowohl über die Methode der formalen Integration, als auch über die der linearen Interpolation (siehe Kapitel 2) ergibt sich für die Pseudoquantenausbeute $Q = \varphi_1^A \cdot \varepsilon'_A + \varphi_2^B \cdot \varepsilon'_B$ ein Wert von $(1.5 \pm 0.06) \cdot 10^3$ $cm^2 \cdot mol^{-1}$. Verwendet man diese Reaktionskonstante, um über das Runge-Kutta-Verfahren die Extinktions-Zeit-Kurven zurückzusimulieren, so erhält man eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Meßpunkten (siehe Abb. 3.15).

Sind die Extinktionskoeffizienten ε'_A und ε'_B bei λ' = 313 nm bekannt, können über die beiden nachstehenden Gleichungen die partiellen photochemischen Quantenausbeuten für Hin- und Rückreaktion berechnet werden:

$$Q = \varphi_1^A \cdot \varepsilon'_A + \varphi_2^B \cdot \varepsilon'_B \qquad (3.12)$$

$$a_\infty / b_\infty = \varphi_2^B / \varphi_1^A \cdot \varepsilon'_B / \varepsilon'_A \qquad (3.13)$$

Es ergibt sich mit ε'_A = 4360 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ und

ε'_B = 10400 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

für die partiellen photochemischen Quantenausbeuten

φ_1^A = 0.24 und

φ_2^B = 0.05.

3.3.2. Verwendung als Aktinometer

Die obenstehenden Ergebnisse erlauben es, HCDPO auf jeden Fall als Aktinometer in verdünnter Lösung analog dem Azobenzolaktinometer (siehe Kapitel 2 und 3.4) einzusetzen. Allerdings ist die Photolysereaktion stark von der Konzentration des Sauerstoffs in der Lösung abhängig, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist:

Abb. 3.13: E-Diagramm der Photolysereaktion von HCDPO

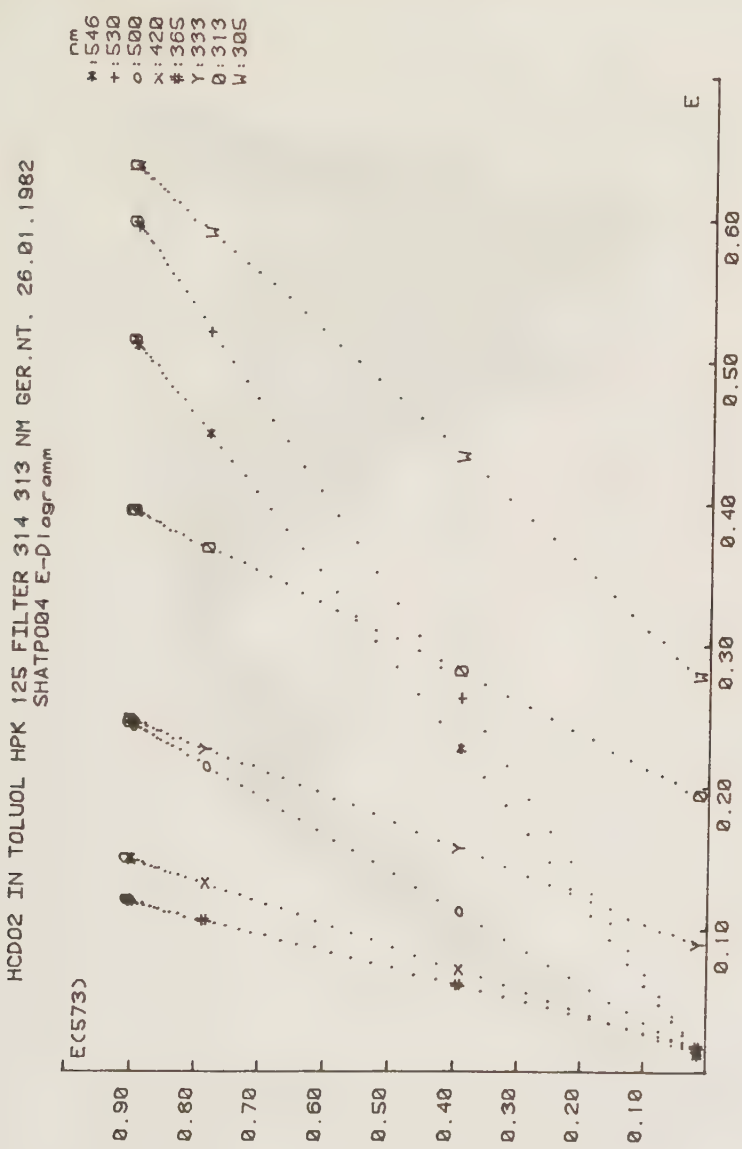


Abb. 3.14: Reaktionsspektrum von HCDPO λ' = 313 nm

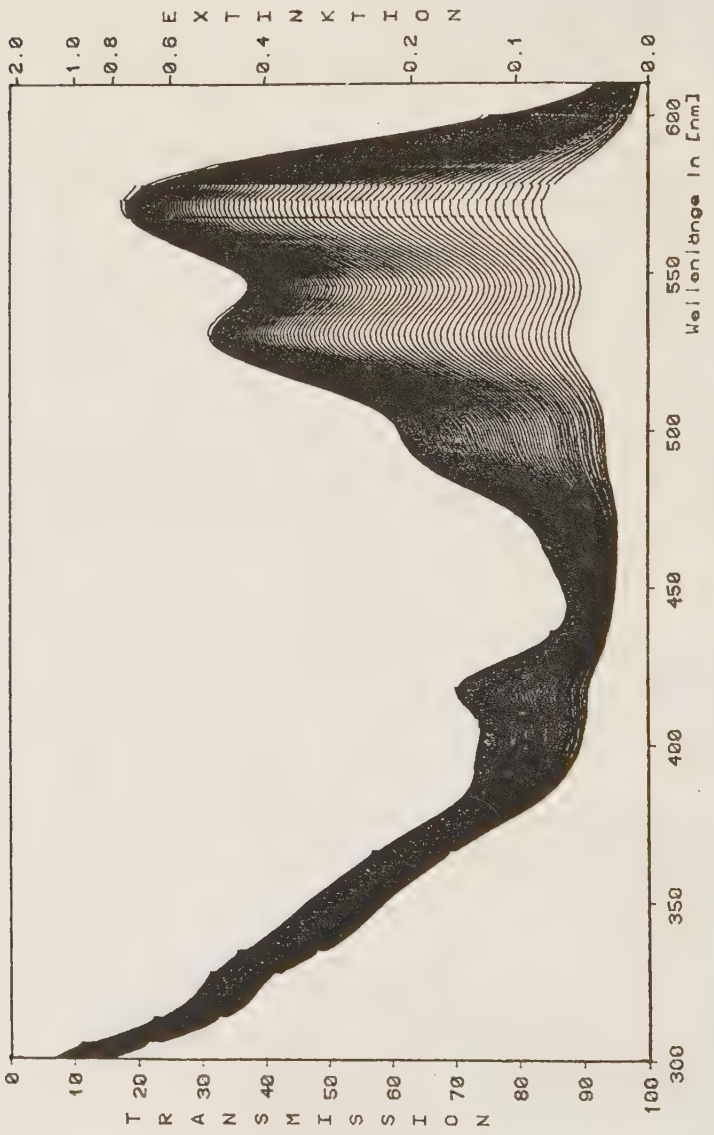
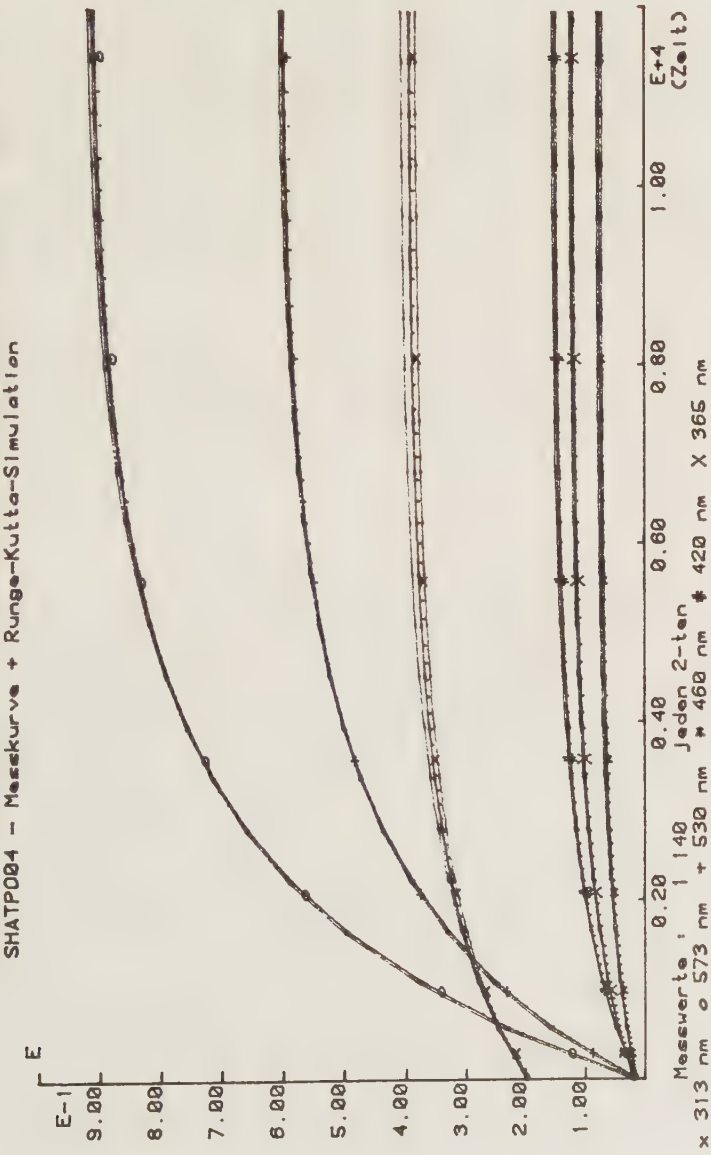


Abb. 3.15: Runge-Kutta-Simulation der Photolysereaktion von HCDPO (λ' = 313 nm)



Tab. 3.4:

Lösung	$Q' = Q \cdot I$
O_2-gesättigt	$(4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
Luft-gesättigt	$(4.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
N_2-gesättigt	$(6.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$

(I = const. für alle Ergebnisse!)

Die Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration deutet darauf hin, daß tatsächlich eine Gleichgewichtsreaktion und keine einseitige Photolysereaktion vorliegt.

HCDPO wurde ähnlich wie MDH in höher konzentrierten, totalabsorbierenden Lösungen bestrahlt. Für den Anfangsbereich der Reaktion ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Extinktion bei einer Beobachtungswellenlänge und Bestrahlungszeit (siehe Kapitel 2):

$$\dot{E}_{573} = 1000 \cdot I_o \cdot \varphi_1^A \cdot \varepsilon_{573,HCD} \qquad (3.14)$$

Bis zu einem Umsatz von 3 % ergeben sich für $\lambda' = 313$ nm lineare E-t-Diagramme, so daß HCDPO als chemisches Aktinometer mit einer einfachen Auswertung wie das MDH-Aktinometer eingesetzt werden kann. Berechnet man mit $\varphi = 0.24$ und $\varepsilon_{573,HCD} = 28000\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ aus der Steigung des E-t-Diagramms die Bestrahlungsstärke der Strahlungsquelle, so stimmen die gefundenen I_o-Werte innerhalb von 3 % mit Eisenoxalat-Meßergebnissen überein. Für $\lambda' = 334$ nm ergeben sich allerdings unter Annahme derselben photochemischen Quantenausbeute starke Abweichungen vom Eisenoxalat-Aktinometer. Eine Erklärung hierfür ist die Tatsache, daß das Verhältnis $\varepsilon'_A / \varepsilon'_B$ bei $\lambda' = 334$ nm sehr viel ungünstiger als bei $\lambda' = 313$ nm ist, so daß auch für den Anfangsbereich bis 3 % die Absorption des Photoproduktes B nicht mehr vernachlässigt werden kann. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Brauer et al., die deshalb für das HCDPO einen Absorptionskorrekturfaktor einführen, der sich nach der Formel $A(334) = 1 - 10^{-E(334)}$ berechnen läßt [16].

3.3.3. Zusammenfassung

Mit HCDPO wurde ein Aktinometer für UV-Strahlung zwischen 300 und 334 nm entwickelt, das sehr einfach zu verwenden und auszuwerten ist. Durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht kann das Aktinometer regeneriert werden (siehe HCD-System). Nachteil des Systems ist, daß die Substanz schwer zugänglich ist und daß für verschiedene Bestrahlungswellenlängen Absorptionskorrekturfaktoren notwendig sind. HCDPO kann also nicht wie MDH als Quantenzähler verwendet werden.

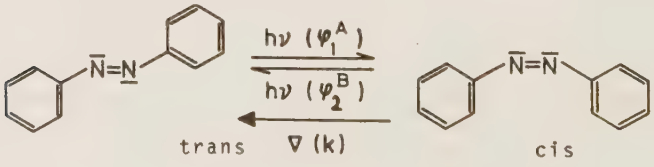
3.4. Das Azobenzol-Aktinometer

Azobenzol wird bereits seit Jahren als Aktinometer für ultraviolette und sichtbare Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 245 und 436 nm empfohlen [2,22,23,33]. Die Photoisomerisierung des Azobenzols eignet sich deshalb so gut zur chemischen Aktinometrie, weil erstens der Reaktionsverlauf einheitlich ist, zweitens die Photoreaktion durch die sich stark unterscheidenden UV/VIS-Spektren von trans- und cis-Verbindung photometrisch genau beobachtet werden kann, drittens Azobenzol in verschiedenen Medien (fest/flüssig) als Aktinometer einsetzbar ist und viertens die Substanz einfach, billig, thermisch stabil und wegen der Reversibilität der Photoisomerisierung regenerierbar ist.

Ursprünglich wurde Azobenzol nur in verdünnter methanolischer Lösung als Aktinometer eingesetzt [2,22,23,33]. Mittlerweile sind weitere Verfahren in konzentrierter, totalabsorbierender methanolischer Lösung [18,19] sowie in Polymethacrylatblöcken entwickelt worden, die sich für aktinometrische Messungen bewährt haben.

3.4.1. Reaktionsmechanismus und Kinetik

Wird eine methanolische Azobenzollösung mit ultravioletter Strahlung zwischen 268 und 370 nm bestrahlt, so isomerisiert die trans-Ausgangsverbindung zur cis-Verbindung, die ihrerseits thermisch oder photochemisch bei $230 < \lambda' < 260$ nm bzw. $380 < \lambda' < 460$ nm in die Ausgangsverbindung zurückisomerisieren kann. Es handelt sich also um eine einheitliche Photogleichgewichtsreaktion mit einem zusätzlichen thermischen Schritt, der jedoch wegen der sehr kleinen Geschwindigkeitskonstante vernachlässigbar ist ($k < 10^{-2}\ h^{-1}$):



Die Einheitlichkeit der Reaktion wird durch die zahlreichen Isosbesten im Reaktionsspektrum (siehe Abb. 3.16), durch die Linearität der E-Diagramme (siehe Abb. 3.17) und durch die gute Übereinstimmung zwischen den Meßwerten und der Runge-Kutta-Simulation (siehe Abb. 3.18) bestätigt.

Die allgemeine photokinetische Auswertungsformel für Azobenzol lautet daher:

$$\int_{E_1}^{E_2} F \cdot \frac{dE}{E - E_\infty} = - I \cdot Q \cdot \int_{t_1}^{t_2} dt \qquad (3.15)$$

(Nomenklatur: siehe Kap. 2)

Wird Azobenzol in verdünnter, teilabsorbierender Lösung als Aktinometer eingesetzt, lautet die aus Gleichung (3.15) abgeleitete aktinometrische Auswertungsformel (siehe Kap. 2) :

$$I_o = \frac{-1}{Q \cdot (t_1 - t_2)} \cdot (P + F_1 - F_2) \qquad (3.16)$$

$$\text{mit } P = \frac{F_1 (E_2 - E_\infty) - F_2 (E_1 - E_\infty)}{E_2 - E_1} \ln \frac{E_1 - E_\infty}{E_2 - E_\infty}$$

Für sehr kleine E'-Änderungen ($\Delta E' < 0.01$) kann der photokinetische Faktor durch Mittelwertbildung [2, 23] zwischen zwei Meßpunkten

$$\bar{F} = (F_1 + F_2)/2 \qquad (3.17)$$

genähert werden und es ergibt sich:

$$I_o = \frac{1}{Q (t_1 - t_2)} \cdot \bar{F} \cdot \ln \frac{E_2 - E_\infty}{E_1 - E_\infty} \qquad (3.18)$$

Wird Azobenzol in methanolischer Lösung oder in Polymerblöcken bei hohen Konzentrationen zu aktinometrischen Messungen verwendet, genügt zur Auswertung die einfache, lineare Auswertungs-

Abb. 3.16: Reaktionsspektrum von Azobenzol $\lambda' = 313$ nm

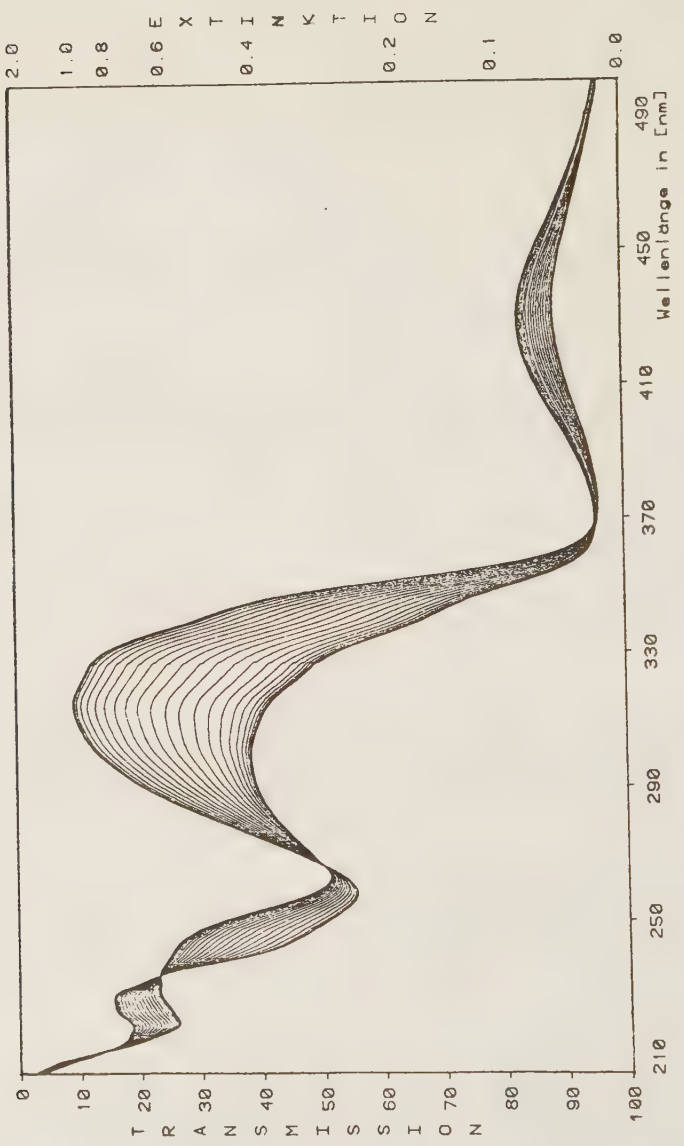


Abb. 3.17: E-Diagramm der Photoisomerisierung von Azobenzol

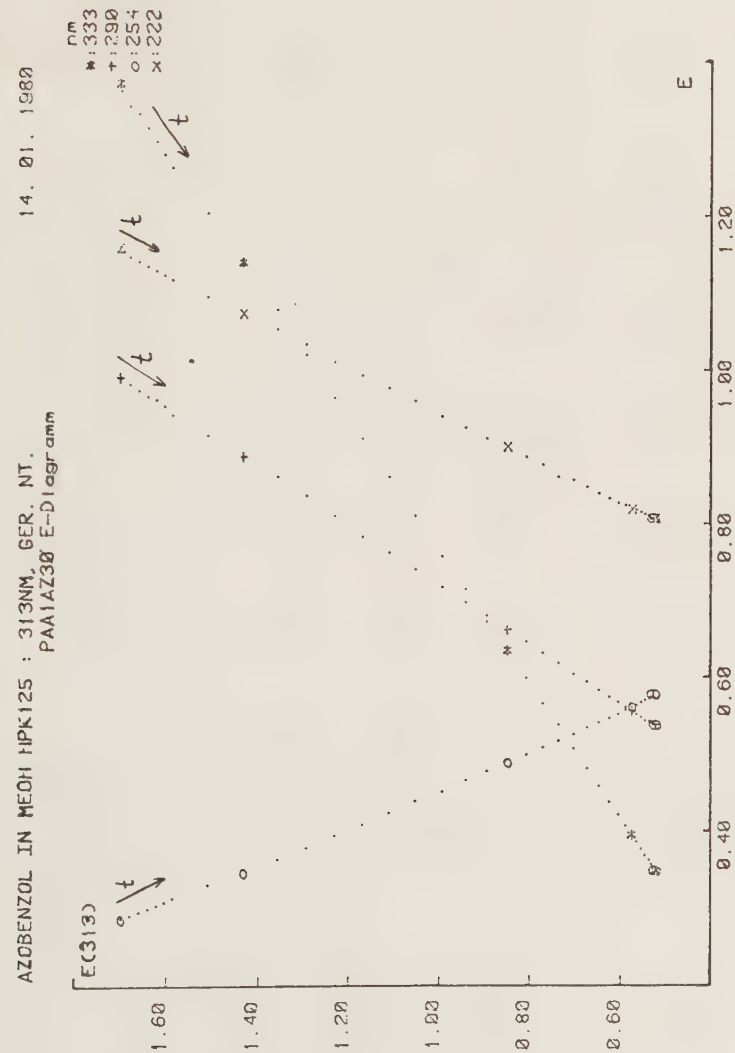
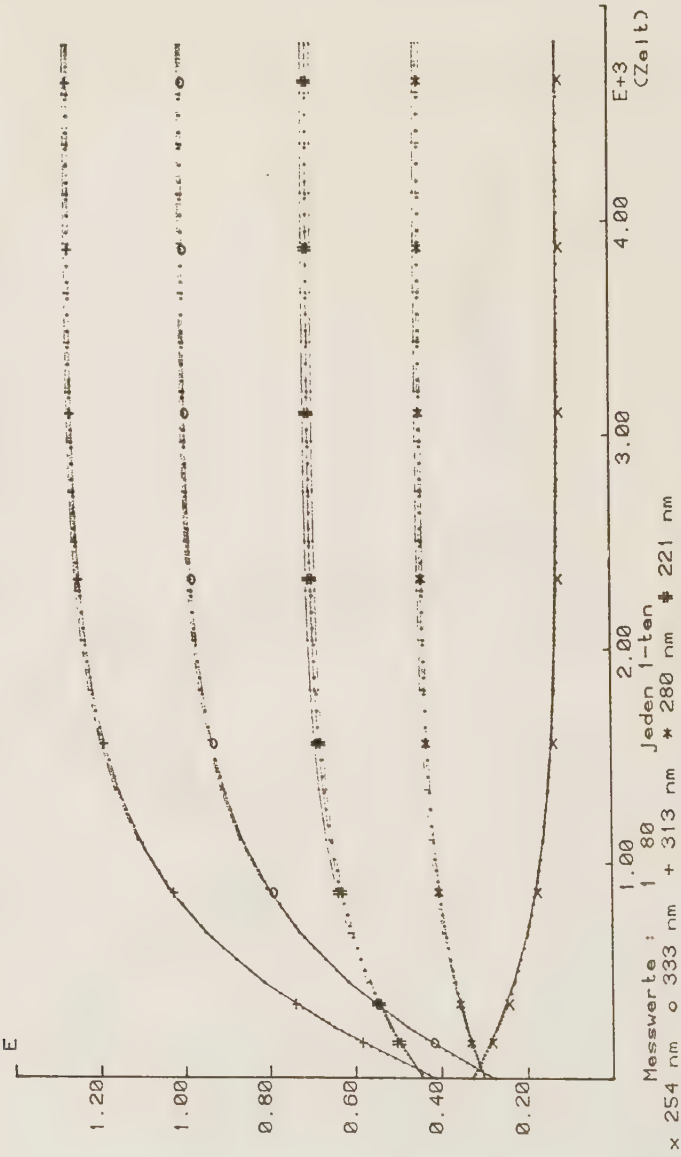


Abb. 3.18: Runge-Kutta-Simulation der Photoisomerisierung von Azobenzol $\lambda' = 313$ nm



formel (siehe Kap. 2):

$$\dot{E} = W'' \cdot I \quad \text{bzw.} \quad I_0 = W \cdot \Delta E / \Delta t \tag{3.19}$$

Dabei ist der Auswertungsfaktor W" bzw. W vom Medium, der Bestrahlungs- und der Meßwellenlänge abhängig.

3.4.2. Azobenzol in verdünnter methanolischer Lösung

Wird Azobenzol in verdünnter Lösung als Aktinometer verwendet, wird zur Anwendung von Formel (3.16) bzw. (3.18) der Q-Wert für die entsprechende Bestrahlungswellenlänge benötigt. Die Q-Werte können experimentell bestimmt werden, wenn die Intensität der Lampe durch Eisenoxalat-Aktinometrie bestimmt worden ist. Aus einfachen kinetische Messungen mit Azobenzol können mit Hilfe der Gleichung (3.16) die Pseudoquantenausbeute Q berechnet werden. Die Q-Werte können jedoch auch berechnet werden, wenn die partiellen photochemischen Quantenausbeuten und die Extinktionskoeffizienten von cis- und trans-Azobenzol bekannt sind. Die partiellen Quantenausbeuten für die Photoisomerisierung wurden bestimmt: [2)]

$$\varphi_1^A = 0.12$$
$$\varphi_2^B = 0.48$$

Unter der Annahme, daß bei Bestrahlung innerhalb der π, π^* - Bande die partiellen Quantenausbeuten konstant sind, können bei bekannten Extinktionskoeffizienten (siehe Kap. 4.1) die Pseudoquantenausbeuten berechnet werden. In Tabelle 3.5 sind experimentell und rechnerisch erhaltene Q-Werte gegenübergestellt:

Tab. 3.5: Pseudoquantenausbeuten von Azobenzol

Strahler+)	λ' [nm]	$Q_{exp.}$ [10^3 $cm^2 \cdot mol^{-1}$]	$Q_{ber.}$ [10^3 $cm^2 \cdot mol^{-1}$]
Hg	254	2.6 ± 0.05	3.6
Hg	280	2.7 ± 0.2	2.5
Hg	313	3.7 ± 0.04	3.8
Hg	334	2.8 ± 0.05	2.7
N_2	337.1	2.8 ± 0.1	2.7
Hg	365/6	0.13 ± 0.01	0.13
Hg	405/8	0.53 ± 0.01	0.53*)
Hg	436	0.82 ± 0.01	0.83*)

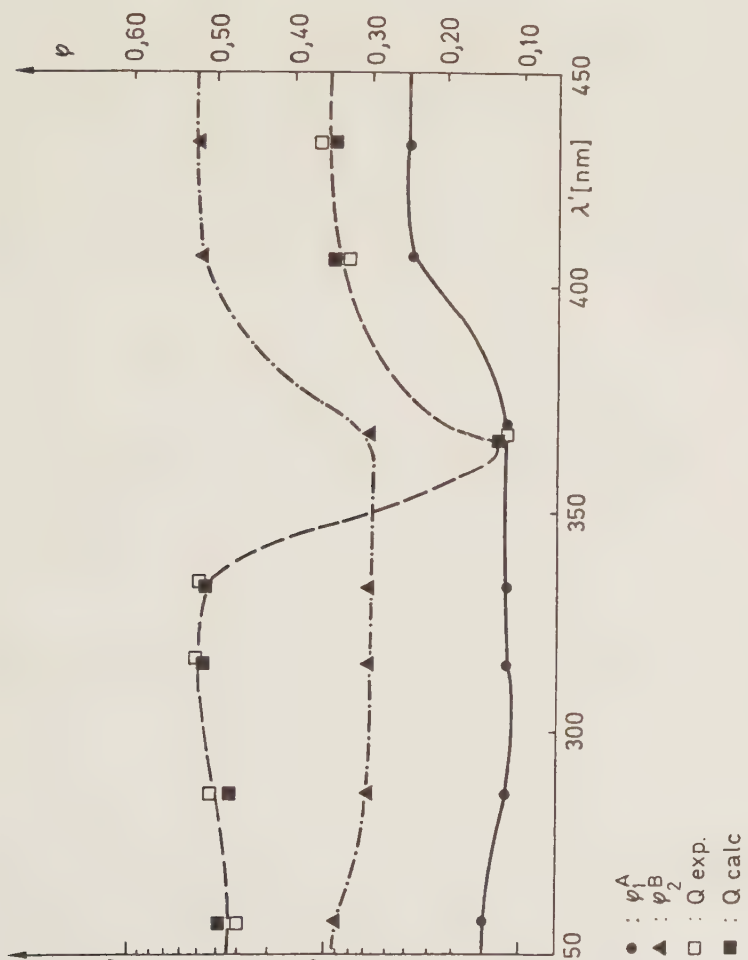
+) Hg = Quecksilber-Hochdruckstrahler
N_2 = Stickstoff-Laser

*) Partielle Quantenausbeuten 0.24 und 0.55 aus [33]

Die schlechte Übereinstimmung der Q-Werte bei den Hg-Linien 254 und 280 nm hängt mit der Polychromasie der Strahlungsquelle in diesem Wellenlängenbereich zusammen. So dringen z. B. durch einen Interferenzfilter für λ' = 280 nm die Quecksilberlinien 269.9, 275.3, 276.0, 280.4, 289.4 und zusätzlich Kontinuumstrahlung durch. Die mit dieser Bestrahlung bestimmte Pseudoquantenausbeute ist also keine monochromatisch gemessene Größe. Dagegen wurden für die Berechnung der Q-Werte die Extinktionskoeffizienten bei streng monochromatischem Licht verwendet. Die Abweichung für λ' = 254 nm kann auch daher rühren, daß andere partielle Quantenausbeuten (andere Absorptionsbande !) für diesen Bestrahlungsbereich gelten. In Abb. 3.19 sind die partiellen und die Pseudoquantenausbeuten graphisch dargestellt.

Die aktinometrische Messung und Auswertung mit verdünnter, methanolischer Azobenzollösung ist folgendermaßen durchzuführen:

Abb. 3.19: Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeuten



3 ml einer ca. $5 \cdot 10^{-5}$-molaren Azobenzollösung werden unter Rühren in einer Quarzküvette mit der zu messenden Strahlungsquelle bestrahlt. Zwischendurch wird mehrmals die Extinktion bei der Bestrahlungswellenlänge und bei 313 nm und zum Schluß der Extinktionswert im photostationären Zustand gemessen. Jeweils zwei der auf diese Weise gewonnenen Meßwertpaare (Extinktion/Zeit) werden in Gleichung (3.16) als E_1, E_2, t_1 und t_2 eingesetzt, um I_0 zu berechnen. Aus n Meßpunkten ergeben sich bei allen möglichen Meßpunktkombinationen n (n-1)/2 I_0-Werte, die gemittelt werden. Die Standardabweichung kann als Maß für die Güte der Messung oder für die Stabilität der Strahlungsquelle interpretiert werden.

Wenn E' sich während der Bestrahlung nur wenig ändert (bei den Bestrahlungswellenlängen 254, 280, 365/6, 405/8 und 436 nm, siehe Reaktionsspektrum !), kann die Genauigkeit der Messung erhöht werden, wenn die Extinktionswerte bei 313 nm zur Auswertung herangezogen werden [23]. In diesem Falle werden die E'-Werte nur zur Berechnung des photokinetischen Faktors F in Gleichung (3.16) verwendet, während für alle anderen E-Werte die Extinktion bei 313 nm eingesetzt wird. Dadurch wird die Standardabweichung des Mittelwertes von I_0 erniedrigt.

Die aktinometrische Auswertung kann prinzipiell graphisch [22] oder unter Verwendung eines BASIC-Programms (siehe Kap. 7) durchgeführt werden.

3.4.3. Azobenzol in konzentrierter methanolischer Lösung

Eine verdünnte Azobenzollösung eignet sich vor allem dann als Aktinometer, wenn eine kombinierten Bestrahlungs- und Meßapparatur [29] (siehe Kap. 6) vorhanden ist, da mehrere Meßpunkte zur Auswertung notwendig sind (kleine kinetische Auswertung). Wenn die Auswertung mit möglichst wenigen Meßpunkten durchführbar sein soll, z. B. bei der Messung der Strahlung ,die auf eine große Oberfläche fällt, werden totalabsorbierende Aktinometersysteme bevorzugt, da einerseits weniger Meßaufwand nötig ist und andererseits die Auswertungsformeln einfacher sind.

Deshalb wurde versucht, Azobenzol auch als totalabsorbierendes

System einzusetzen. Bei Konzentrationen über $6.4\ 10^{-4}$ Mol l^{-1}, die eine Totalabsorption von Strahlung zwischen 245 und 340 nm gewährleisten, ändert sich die Extinktion bei der Beobachtungswellenlänge 358 nm proportional zur Bestrahlungszeit. Aus der Steigung des linearen E_{358}-t-Diagramms kann direkt die Bestrahlungsstärke der Lichtquelle berechnet werden, wenn die Auswertungsfaktoren W von Gleichung (3.19) bekannt sind. Die W-Faktoren wurden durch vergleichende Aktinometrie mit Eisenoxalat für die vier im Bestrahlungsbereich liegenden Quecksilberlinien bestimmt (siehe Tab. 3.6).

Tab. 3.6: Auswertungsfaktoren für eine konzentrierte Azobenzollösung

λ' [nm]	W [Einstein·cm^{-2}]
254	$2.3 \cdot 10^{-6}$ *)
280	$4.6 \cdot 10^{-6}$
313	$5.3 \cdot 10^{-6}$
334	$3.6 \cdot 10^{-6}$

*) Für Aktinometrie der 254er Hg-Linie muß die Azobenzollösung mit λ' = 313 nm in den photostationären Zustand vorbestrahlt werden.

Da die Photoisomerisierung von Azobenzol photochemisch und thermisch reversibel ist, kann das Aktinometer entweder durch Aufbewahren im Dunkeln oder durch Rückbestrahlung regeneriert werden und ist wiederverwendbar. Deshalb wird empfohlen, die konzentrierte methanolische Azobenzollösung in einer Viersichtküvette abzuschmelzen, für die einmal eine Kalibrierung, d. h. die Bestimmung der W-Faktoren durchgeführt werden muß. Bei einer Konzentration von $6.4 \cdot 10^{-4}$ Mol·l^{-1} kann dieselbe Küvette im Bestrahlungsbereich zwischen 350 und 440 nm als teilabsorbierendes Aktinometer nach Kap. 3.4.2 verwendet werden. Somit kann mit einer abgeschmolzenen Quarzküvette mit $6.4 \cdot 10^{-4}$-molarer methanolischer Azobenzollösung Strahlung zwischen 245

und 440 nm gemessen werden.

3.4.4. Laseraktinometrie mit Azobenzol

In der Literatur ist umstritten, ob das klassische Eisenoxalat-Aktinometer auch zur Messung von Lasern verwendet werden kann. Aleksandrov et al. [34] berichten, einen Stickstoff-Laser mit einer Pulsenergie von 0.015 mJ und einer Repetitionsrate von bis zu 100 Hz mit 0.006-molarer Eisenoxalatlösung gemessen und für Eisenoxalat eine Quantenausbeute von 1.22 $\pm$ 0.07 bestimmt zu haben, die unabhängig von der absoluten Anzahl der absorbierten Photonen sei. Die Kalibrierungsmethode wird nicht beschrieben.

Ebenso berichtet Grüter [35] von aktinometrischen Messungen mit Eisenoxalat an einem Stickstoff-Laser mit einer Pulsenergie von ca. 1 mJ. Die bis 1000 Pulse linearen Messungen stimmten gut mit kalorimetrischen Messungen überein.

Karel et al. [36] setzten ähnliche Eisenkomplexe (Tratrate, Oxalate, Citrate) zur chemischen Aktinometrie am Stickstoff-Laser ein.

Gegen den Einsatz von Eisenoxalat zur Laseraktinometrie sprechen sich Demas et al. [37 - 39] aus, da erstens bei starker Absorption der Photoprodukte innere Filtereffekte und sekundäre Photolyseprozesse auftreten können und zweitens bei hohen Intensitäten bimolekulare Reaktionen ablaufen können, die die Linearität der aktinometrischen Messung stören können. Dagegen sei eine verdünnte methanolische Lösung von Tris(2,2'-bipy)-Ruthenium-II-chlorid , Sauerstoff und Tetramethylethylen) als Laseraktinometer für den Bestrahlungsbereich unter 500 nm zu empfehlen. Argonlaser mit bis zu 1.5 Watt Dauerleistung im CW-Mode oder gepulste Stickstoff-Laser mit bis zu einem Megawatt Leistung (Repetitionsrate: 15 Hz, Pulslänge: 15 ns) seien auf 5 % genau meßbar.

Die konzentrierte Azobenzollösung hat sich ebenfalls als Laser-Aktinometer bewährt. An einem Stickstofflaser (0.5 mJ/Puls, 30 Hz Repetitionsrate) wurden Vergleichsmessungen mit Eisenoxalat

und konzentrierter Azobenzollösung durchgeführt. Laut Spezifikation sollte der Laser eine Photonenmenge von $1.4 \cdot 10^{-9}$ Einstein pro Puls liefern. Eisenoxalatmessungen ergaben einen Wert von $0.8 \cdot 10^{-9}$ und Azobenzolmessungen einen Wert von $0.7 \cdot 10^{-9}$ Einstein pro Puls.

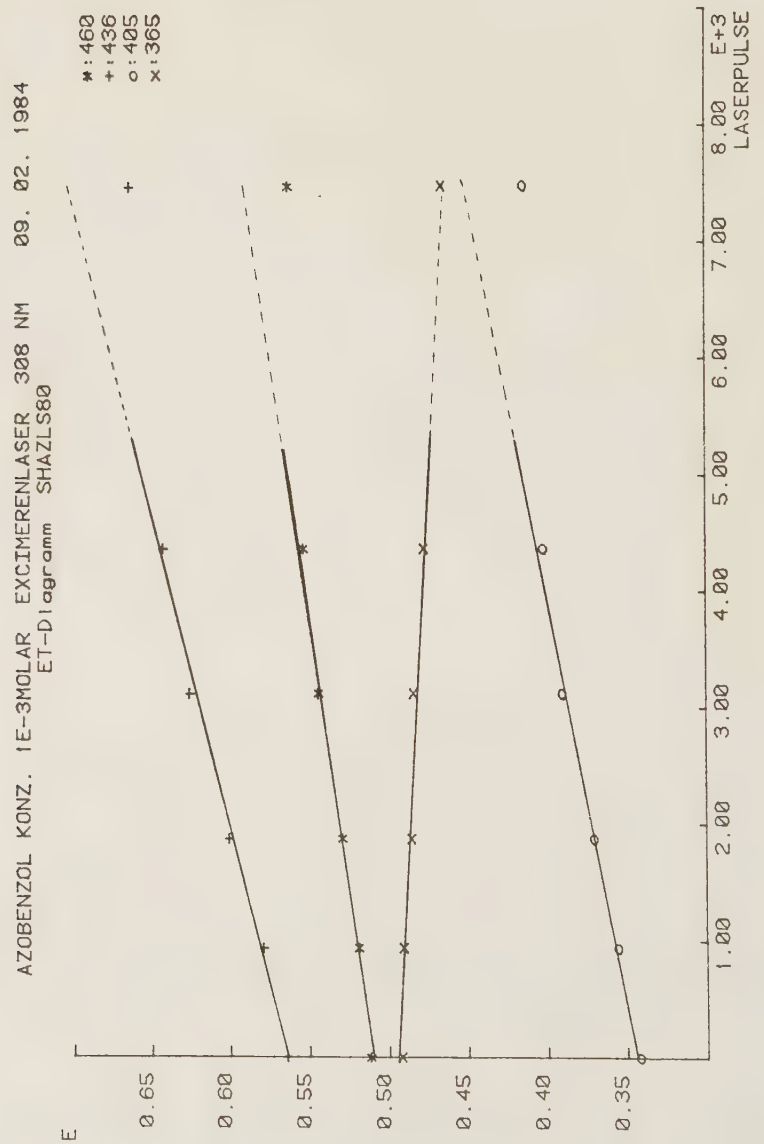
Ebenso wurden Messungen an einem XeCl-Excimerenlaser (λ' = 308 nm) durchgeführt, wobei die Durchflußküvette des Farbstofflasers als Aktinometerküvette im Durchflußbetrieb verwendet wurde. Es wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Extinktion bei der Beobachtungswellenlänge 358 nm sowie auch bei anderen Beobachtungswellenlängen und der Pulszahl gefunden (siehe Abb. 3.20). Aus der Steigung kann nach Kap. 3.4.3 die Photonenzahl pro Puls berechnet werden. Wird das Verhältnis zwischen bestrahlter Fläche (2.6 cm^2) und Gesamtvolumen (125 ml) bei der Auswertung berücksichtigt, ergibt die chemische Aktinometrie mit einer 10^{-3}-molaren Azobenzollösung bei einer Repetitionsrate von 5 Hz eine Intensität von $2.9 \cdot 10^{-8}$ Einstein pro Puls, was der Spezifikation 150 mJ pro Puls entspricht. Konzentrierte Azobenzollösung kann also im Wellenlängenbereich der Totalabsorption zwischen 245 und 340 nm auch für aktinometrische Messungen von gepulsten Lasern eingesetzt werden.

3.4.5. Azobenzol in Polymethylmethacrylat

Schon 1968 wurde ein chemisches Aktinometer beschrieben [40], das in Polymethylmethacrylat (PMMA) eingeschlossen ist, nämlich die Photoumlagerung von o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitroso-Benzoesäure in PMMA-Filmen bei Bestrahlung zwischen 310 und 430 nm. Der photochemische Umsatz muß hierbei allerdings IR-spektroskopisch durch Beobachtung des Nitro-Peaks bei 1530 cm^{-1} gemessen werden, und die Filme sind wegen der Irreversibilität der Photoreaktion nicht regenerierbar. Die in [40] angegebene photochemische Quantenausbeute von 0.5 $\pm$ 0.06 ist außerdem durch neuere Messungen [41], die eine Quantenausbeute von 0.18 $\pm$ 0.03 ergaben, in Frage gestellt.

Ein weiteres Polymerfilm-Aktinometer wurde 1982 publiziert, nämlich die Photooxidation von Rubren in Polyethylenfilmen bei

Abb. 3.20: E-t-Diagramm von konzentrierter Azobenzollösung bei Bestrahlung mit λ' = 308 nm (Excimerenlaser)



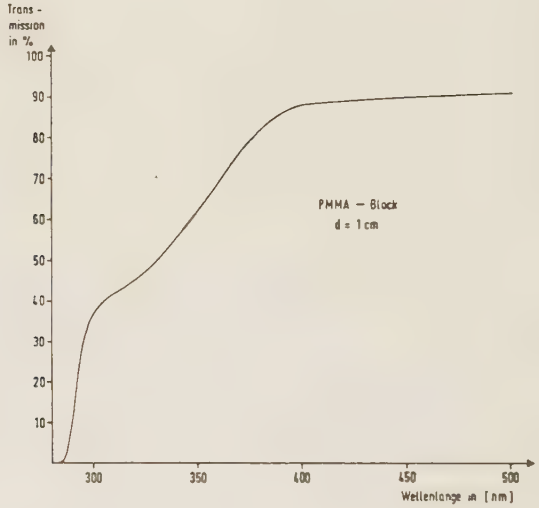
Bestrahlung mit UV-Licht zwischen 250 und 320 nm [42]. Dabei hängt die Genauigkeit des Aktinometers hauptsächlich von der Konstanz der Filmdicke (Mittelwert bei 15 μ) ab und wird in [42] mit 20 % angegeben.

Polymethylmethacrylat wird deshalb gern als feste Matrix bei Photoreaktionen verwendet, weil es sichtbares und ultraviolettes Licht bis 300 nm gut durchläßt (siehe Abb. 3.21) [43] und relativ einfach herzustellen ist (siehe Kap. 6.5.). So werden auch viele Farbstoffe, wie z. B. das Acridin [44], in PMMA-Blöcken auf ihre Fluoreszenzeigenschaften untersucht.

Das erste chemische Aktinometer in PMMA, das photometrisch ausgewertet werden kann, wurde 1983 publiziert [45]. Es handelt sich ebenfalls um eine irreversible Photoumlagerung, nämlich die Photoreaktion von Azoxybenzol zu o-Hydroxy-Azobenzol in PMMA-Blöcken bei Bestrahlung mit λ' = 350 nm. In [45] wird allerdings keine kinetische Analyse der Photoumlagerung dargestellt und die Auswertung mittels trial-and-error-Verfahren ist nicht zu empfehlen.

Da die trans-cis-Photoisomerisierung von Azobenzol in PMMA bereits untersucht wurde, um Aufschlüsse über die Kettenbeweglichkeit von Polymeren zu gewinnen [46], liegt es nahe, Azobenzol als chemisches Aktinometer in PMMA-Blöcken einzusetzen. Dazu waren zunächst photokinetische Untersuchungen mit 10^{-5}-molarer Azobenzollösung in PMMA notwendig. Da im Volumen des Polymerblockes keine homogene Verteilung des isomerisierten Photoprodukts vorliegt, muß eine photometrische Vermessung des PMMA-Blockes in derselben Richtung wie die vorhergehende Bestrahlung durchgeführt werden. Die dadurch bedingten Drehungen des Blockes mit einer relativ schlechten und auch schwierig zu überprüfenden Reproduzierbarkeit der Positionierung führen zu großen Meßungenauigkeiten. Die bei Bestrahlung mit λ' = 313 nm entstandenen Reaktionsspektren (siehe Abb. 3.22) zeigen unscharfe Isosbesten und die E-Diagramme (siehe Abb. 3.23) sind teilweise nicht linear. Die Runge-Kutta-Rücksimulation der Meßwerte (siehe Abb. 3.24) bei der Auswertung als einheitliche Photogleichgewichtsreaktion kann unter diesen Bedingungen als

Abb. 3.21: Absorptionsspektren von PMMA-Film und PMMA-Block



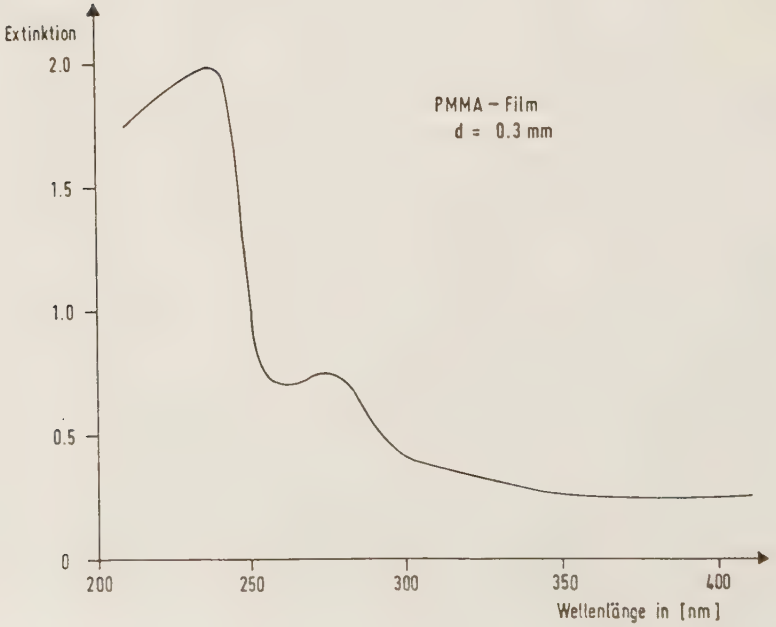


Abb. 3.22: Reaktionsspektrum von Azobenzol in PMMA $\lambda' = 313$ nm

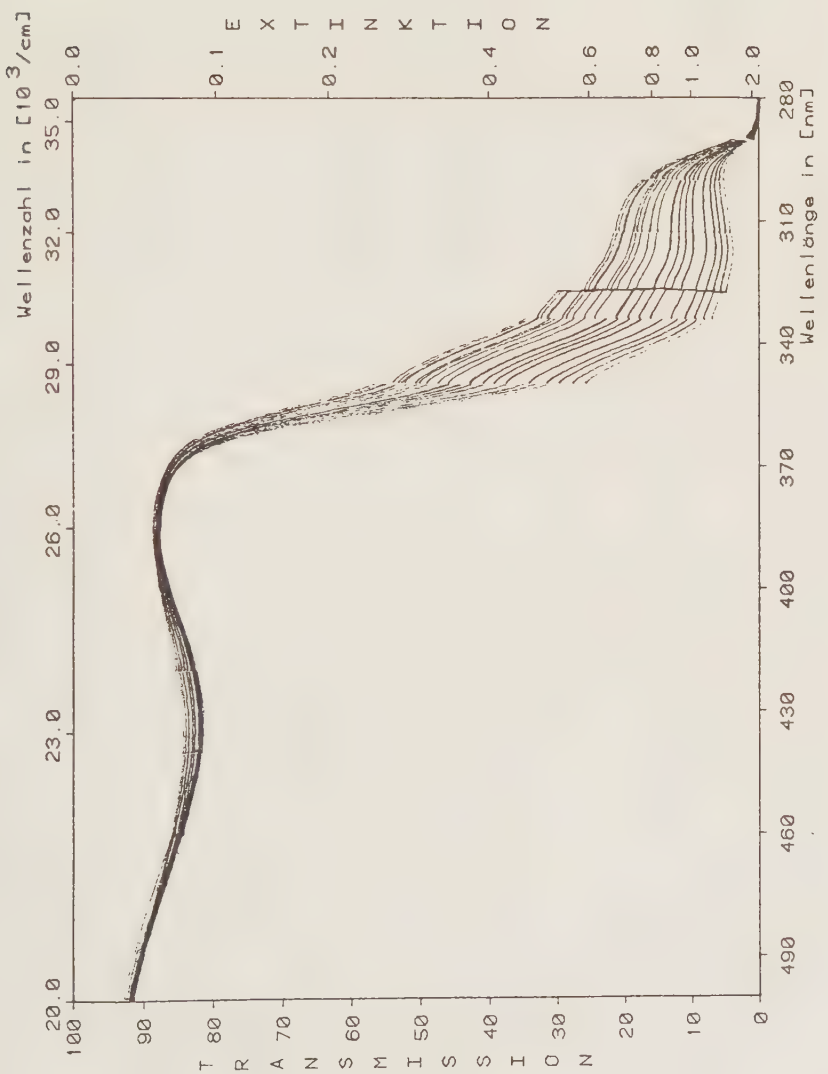


Abb. 3.23: E-Diagramm von Azobenzol in PMMA λ' = 313 nm

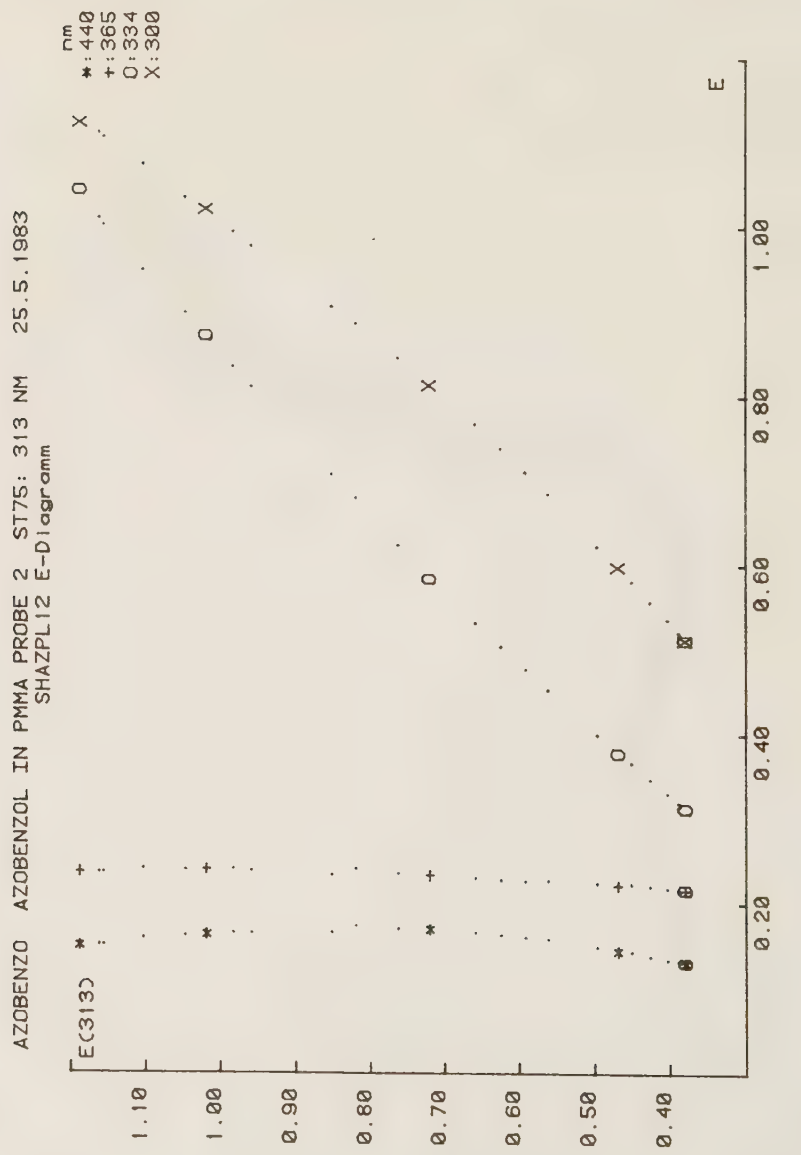
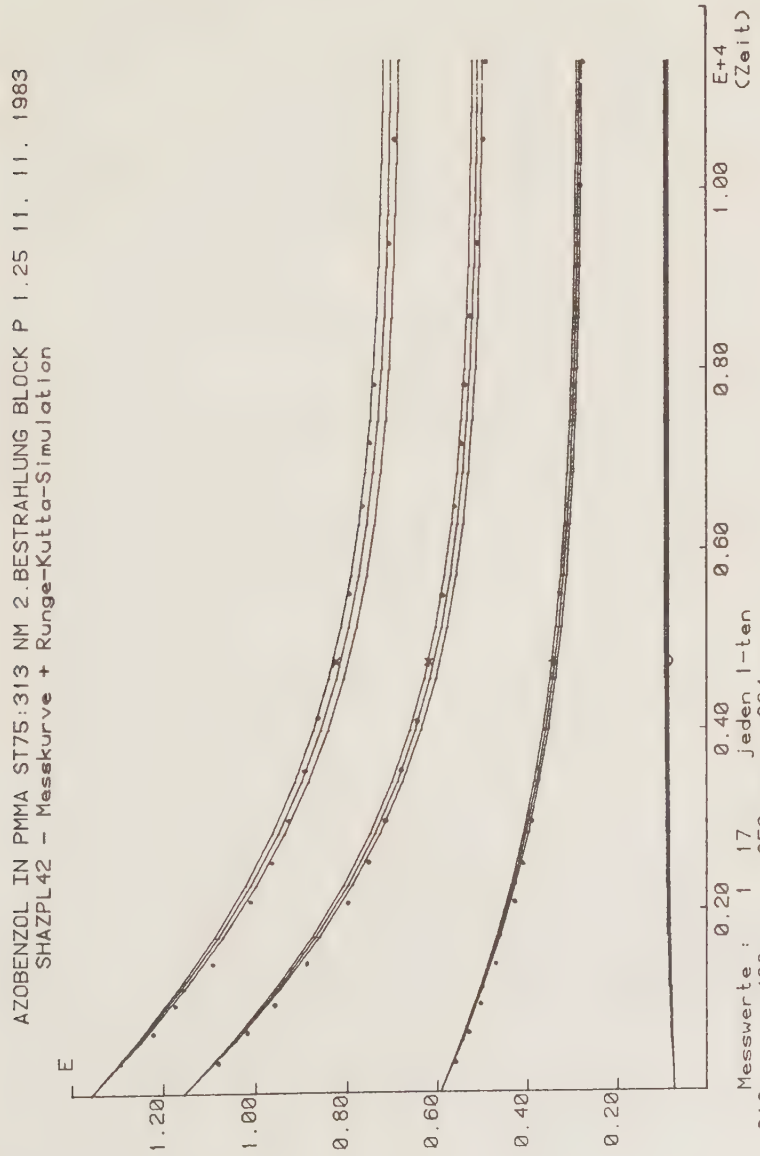


Abb. 3.24: Runge-Kutta-Simulation der Photoreaktion von Azobenzol in PMMA λ' = 313 nm



gut eingeschätzt werden, und es wurde für λ' = 313 nm eine Pseudoquantenausbeute von 1100 cm^2/ mol (Q = 3700 cm^2/ mol in Methanol) bestimmt. Dieser Wert konnte über vier Bestrahlungszyklen eines Blockes mit 10 %-iger Genauigkeit reproduziert werden. Dabei wurden die PMMA-Blöcke durch Rückbestrahlung bei λ' = 436 nm bzw. durch thermische Rückreaktion im Dunkeln regeneriert. Bei Bestrahlung über vier Zyklen hinaus konnte entweder die Pseudoquantenausbeute Q nicht mehr bestätigt werden oder es wurden UV/VIS-spektroskopisch Nebenreaktionen festgestellt, die dazu führten, daß nach längerer Bestrahlung schließlich gar keine Photoreaktion mehr gefunden werden konnte.

Als nächster Schritt wurden Messungen mit konzentrierter Azobenzollösung (ca. 10^{-3}-molar) durchgeführt. Als Beobachtungswellenlänge wurde 440 nm gewählt. Es ergab sich bei Bestrahlung mit λ' = 313 nm innerhalb der oben erwähnten Meßgenauigkeit ein linearer Anfangsbereich im Extinktions-Zeit-Diagramm der Beobachtungswellenlänge 440 nm. Für den Auswertungsfaktor W wurde bei λ' = 313 nm und der Beobachtungswellenlänge $\lambda_{mess.}$ = 440 nm ein Wert von $1.6 \cdot 10^{-5}$ Einstein/cm^2 berechnet.

3.4.6. Zusammenfassung

Die trans-cis-Photoisomerisierung von Azobenzol kann sowohl in methanolischer Lösung als auch in Polymethylmethacrylat-Matrix zu aktinometrischen Messungen verwendet werden. Je nach verwendeter Bestrahlungs- und Meßapparatur eignet sich entweder verdünnte oder konzentrierte Azobenzollösung besser als Aktinometer. Für beide Möglichkeiten wurden Auswertungsverfahren entwickelt. Mit Azobenzol kann die Intensität elektromagnetischer Strahlung zwischen 248 und 436 nm gemessen werden. Da die Photoisomerisierung reversibel ist, kann die methanolische Azobenzollösung in eine Quarzküvette eingeschmolzen werden und nach jeder aktinometrischen Messung entweder durch Rückbestrahlung oder durch thermische Reaktion im Dunkeln regeneriert werden. Auch die PMMA-Blöcke sind mehrmals verwendbar.

4. Kalibrierung chemischer Aktinometer

Der letzte Schritt bei der Entwicklung eines chemischen Aktinometers, wie in Kapitel 3 beschrieben, ist die Kalibrierung des neuen Systems, d. h. das Aktinometer muß mit einem bekannten, genauen und zuverlässigen Standard verglichen werden, so daß Absolutmessungen der Bestrahlungsstärke mit dem neuen Aktinometersystem möglich werden. Standards können einerseits Normlampen sein, deren Bestrahlungsstärke genau bekannt ist, oder andere zuverlässige chemische oder physikalische Aktinometer, die für Absolutbestimmungen der Bestrahlungsstärke geeignet sind und mit denen das neue Aktinometer durch Vergleichsmessungen kalibriert wird.

Die in Kapitel 3 beschriebenen neuen chemischen Aktinometer umfassen einen Wellenlängenbereich der Bestrahlung von 248 bis 610 nm. Je nachdem, für welchen Bestrahlungsbereich das Aktinometer geeignet ist, müssen unterschiedliche Kalibrierungsverfahren verwendet werden.

Die Kalibrierung der Aktinometer für ultraviolette Strahlung ist deshalb weniger problematisch, weil für diesen Wellenlängenbereich bereits mehrere genaue und zuverlässige Aktinometer existieren, die nur wegen ihrer umständlichen und zeitaufwendigen Handhabung durch moderne Systeme ersetzt worden sind. Da das am besten untersuchte Aktinometer in diesem Bereich das Eisenoxalat-Aktinometer [2,3,8-13,47-62] ist, wird es als Standard für die Kalibrierung von Azobenzol und HCDPO eingesetzt. Durch vergleichende aktinometrische Messungen einer Strahlungsquelle, deren Stabilität über eine Photodiode kontrolliert wird, mit Eisenoxalat und Azobenzol bzw. HCDPO erhält man direkt entweder Pseudoquantenausbeuten Q oder Auswertungsfaktoren W (siehe Kapitel 2), die von der Bestrahlungswellenlänge und/oder von der Beobachtungswellenlänge abhängig sein können. Auf die vergleichende Aktinometrie als Kalibrierungsmethode wird im folgenden nicht mehr eingegangen.

Soll nicht nur ein Faktor zur praktischen Anwendung des Aktinometers bestimmt werden, sondern sollen auch die partiellen pho-

tochemischen Quantenausbeuten der Reaktion berechnet werden, müssen außer der Bestrahlungsstärke der Lampe, die über das Standardaktinometer gemessen wird, noch weitere Größen bekannt sein, nämlich die Extinktionskoeffizienten von Edukt und Photoprodukt bei der Bestrahlungs- und/oder Beobachtungswellenlänge. Die Probleme und Fehler, die bei der Bestimmung von Extinktionskoeffizienten [6] auftreten können, sollen in diesem Zusammenhang nicht diskutiert werden. Wohl aber werden im Kapitel 4.1 die möglichen Verfahren zur Bestimmung von Extinktionskoeffizienten eines Photoprodukts erörtert. Es werden verschiedene Methoden zur Berechnung und zur experimentellen Bestimmung von Extinktionskoeffizienten des Photoprodukts B, das in einer Photogleichgewichtsreaktion A $\underset{h\cdot\nu}{\overset{h\cdot\nu}{\rightleftharpoons}}$ B gebildet wird, verglichen.

Im sichtbaren Strahlungsbereich existiert kein zuverlässiges Aktinometer, das zu Vergleichsmessungen und damit zur Kalibrierung neuer Aktinometersysteme herangezogen werden kann. Die einzigen vorhergehenden Systeme, das Kaliumreineckat [2,4,5] und das Thioindigo (siehe Kapitel 5) eignen sich wegen ihrer thermischen Neben- bzw. Rückreaktionen nicht als Standards. Deshalb werden für das HCD- und das MDH-Aktinometer verschiedene Kalibrierungsverfahren über Bolometer-, Photodioden- und Rhodamin-B-Messungen beschrieben und die Ergebnisse verglichen (siehe Kapitel 4.2).

4.1. Extinktionskoeffizientenbestimmung

Wenn für eine Photogleichgewichtsreaktion $A \underset{h\cdot\nu}{\overset{h\cdot\nu}{\rightleftharpoons}} B$ die partiellen photochemischen Quantenausbeuten für Hin- und Rückreaktion bestimmt werden sollen, müssen die Extinktionskoeffizienten von Ausgangs- und Endprodukt bekannt sein. Für die trans-cis-Photoisomerisierung von Azobenzol wurden verschiedene experimentelle und rechnerische Verfahren zur Extinktionskoeffizientenbestimmung angewendet und die Ergebnisse verglichen.

4.1.1. Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von trans-Azobenzol

Für die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der trans-Verbindung wurde gereinigtes (siehe Kap. 6) trans-Azobenzol unter Rotlicht eingewogen und in Methanol (UVASOL für die Spektroskopie) gelöst. Aus den an einem UV/VIS-Spektrometer registrierten, digital erfaßten Spektren wurden folgende Extinktionskoeffizienten berechnet:

Tab. 4.1: Extinktionskoeffizienten von trans-Azobenzol

λ [nm]	254	268	280	313	334	337	358	365	405	436
$\varepsilon\left[\frac{l}{mol\cdot cm}\right]$	2450	4460	8200	22020	16980	14360	1550	360	305	490

4.1.2 Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von cis-Azobenzol

Die Extinktionskoeffizienten der cis-Verbindung wurden über mehrere teils experimentelle, teils rechnerische Verfahren ermittelt. Bei einer rein experimentellen Methode (A) ist die säulenchromatographische Trennung von cis- und trans-Azobenzol unumgänglich (siehe Kap. 6). Außerdem muß das cis-Azobenzol in kristalliner Form vorliegen, um Lösungen definierter Konzentrationen herstellen zu können. Die aus den UV-VIS-Spektren berechneten Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 4.2 in Zeile

A1 und A2 (zwei Messungen) zusammengefaßt.

Da wegen der thermischen Instabilität das Auskristallisieren der cis-Komponente möglicherweise mit einer Verunreinigung durch entstehendes trans-Azobenzol verbunden ist, wurde in einer zweiten Methode (B) versucht, durch rechnerische Verfahren das Einwiegen zu vermeiden. Das Verfahren nach Rau [63] benötigt nämlich zur Berechnung der Extinktionskoeffizienten nur ein Spektrum der reinen cis-Komponente in beliebiger Konzentration. Außerdem muß das leicht zugängliche Spektrum der trans-Komponente sowie das Spektrum eines photostationären Zustandes bekannt sein. Aus diesen drei Spektren werden zwei Wellenlängen herausgegriffen, um die Konzentration der trans-Komponente im photostationären Zustand berechnen zu können:

$$E^1 = \varepsilon_A^1 \cdot a + \varepsilon_B^1 \cdot b$$
$$E^2 = \varepsilon_A^2 \cdot a + \varepsilon_B^2 \cdot b \qquad (d = 1\ cm) \qquad (4.1)$$

Daraus folgt:

$$\varepsilon_B^1 / \varepsilon_B^2 = (E^1 - \varepsilon_A^1 \cdot a)/(E^2 - \varepsilon_A^2 \cdot a) = K = E_B^1 / E_B^2 \qquad (4.2)$$

Für das photostationäre Spektrum gilt:

$$a_\infty = (E_\infty^1 - K \cdot E_\infty^2)/(\varepsilon_A^1 - K \cdot \varepsilon_A^2) \qquad (4.3)$$

Ist der a_∞-Wert bekannt, können die Extinktionskoeffizienten der cis-Komponente aus den Extinktionswerten des photostationären Zustandes berechnet werden:

$$\varepsilon_{\lambda,B} = (E_{\lambda,\infty} - \varepsilon_{\lambda,A} \cdot a_\infty) / (a_o - a_\infty) \qquad (4.4)$$

Die auf diese Weise berechneten Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 4.2 in Zeile B wiedergegeben.

Für eine dritte Methode (C) nach Fischer [64] müssen ebenfalls drei Spektren bekannt sein, in diesem Fall das Spektrum des trans-Azobenzols und zweier verschiedener photostationärer Zu-

stände, die durch Bestrahlung mit unterschiedlichen Bestrahlungswellenlängen allerdings innerhalb einer Absorptionsbande des Azobenzols entstanden sind. Hierbei werden die Extinktionsdifferenzen zwischen Ausgangsspektrum (trans-Azobenzol) und den photostationären Zuständen 1 und 2 ins Verhältnis gesetzt:

$$n = \Delta E^1 / \Delta E^2 \qquad (4.5),$$

der photochemische Umsatz α_2 im photostationären Zustand 2 bestimmt:

$$\alpha_2 = (\Delta^1 - \Delta^2) / (1 + \Delta^1 - n\,(1 + \Delta^2)) \qquad (4.6)$$

mit $\Delta^{1,2} = \Delta E^{1,2} / E^{1,2}$

und über folgende Beziehung das cis-Spektrum berechnet:

$$E^{\lambda}_{B,0} = E^{\lambda}_{A,0} + \Delta E^2_{\lambda} / \alpha_2 \qquad (4.7)$$

Bei bekannter Ausgangskonzentration können aus dem cis-Spektrum die Extinktionskoeffizienten der cis-Komponente berechnet werden (siehe Tab. 4.2 Zeile C).

Tab. 4.2: Extinktionskoeffizienten von cis-Azobenzol

λ [nm]	254	268	280	313	334	337	358	365	405	436
$\frac{l}{mol\ cm}$										
A1	6745	4460	4950	2940	1260	-a)	280	180	910	1310
A2	7038	-a)	5180	2960	1290	1100	420	-a)	930	1270
A	6890	4460	5070	2950	1275	1100	280	190	920	1290
B	6955	4600	5200	2940	1080	850	-*)	-*)	750	1070
C	7400	-+)	5300	2440	740	580	210	35	840	1160

a) keine Messung !

*) zu kleine E-Werte für genaue Rechnung !

+) Isosbest: $\varepsilon_B = \varepsilon_A$ nach Fischermethode !

Die Zahlenwerte in Tabelle 4.2 zeigen z.T. große Schwankungen. Bei einer Fehlerbetrachtung kann allerdings keine der drei vorgestellten Methoden zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten als die beste hingestellt werden. Während bei der rein experimentellen Methode Fehler durch die thermische Instabilität des cis-Azobenzols und durch Wägefehler entstehen, so überwiegen bei den halbrechnerischen Verfahren die numerischen Fehler. Sowohl bei der Methode nach Rau als auch bei der Methode nach Fischer wird mit Verhältnissen von fehlerbehafteten Meßwerten gearbeitet. Je nach Größenverhältnissen und Fehlerhaftigkeit der Meßwerte sind die Verhältnisse der Meßwerte mit sehr verschieden großen Fehlern behaftet. Entsprechend muß mit mehr oder weniger Dezimalstellen gerechnet werden. Zusätzlich beeinflussen die Genauigkeit der Extinktionsmessungen und der Angabe der Ausgangskonzentration und bei Methode B die Vollständigkeit der Trans-cis-Säulentrennung den Fehler der Extinktionskoeffizientenbestimmung.

4.2. Kalibrierung von Aktinometern für sichtbare Strahlung

Ausgangspunkt bei allen im folgenden beschriebenen Kalibrierungsverfahren für langwellige Aktinometer ist folgende Überlegung:

1. Es gibt kein zuverlässiges chemisches Aktinometer für sichtbares Licht, mit dem absolute Intensitäten gemessen werden können.
2. Wenn es möglich ist, die Intensitäten der Linien eines Hg-Hochdruckstrahlers relativ zu einander zu bestimmen, können mittels dieser Intensitätsverhältnisse die Intensitäten der langwelligen (sichtbaren) Hg-Linien berechnet werden, falls die Intensitäten der kurzwelligen (ultravioletten) Linien durch chemische Aktinometrie absolut bestimmt worden sind.

Nützlich ist in diesem Zusammenhang eine Untersuchung der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig [65], wo eine recht aufwendige Bestimmung der relativen Intensitäten eines Quecksilber-Hochdruckstrahlers (ST 75, Original Hanau) durchgeführt worden ist. Da bei den im folgenden beschriebenen Kalibrierungsverfahren ebenfalls ST 75-Strahler in Verbindung mit Interferenzfiltern zur Aussonderung einzelner Quecksilberlinien verwendet werden, sind die Intensitätswerte der Strahler-Filter-Kombinationen von Interesse.

4.2.1. Der Rhodamin-B-Quantenzähler

Zunächst wurde Rhodamin B zur Bestimmung der relativen Intensitäten der Lampen-Filter-Kombinationen verwendet, da es wegen seiner über einen großen Wellenlängenbereich konstanten Fluoreszenzquantenausbeute als Quantenzähler empfohlen wird [66]. Allerdings wurden in neueren Untersuchungen [67, 68] die Eigenschaften des Rhodamins als Quantenzähler stark eingeschränkt. Deshalb wurden folgende Versuche durchgeführt:

4.2.1.1. Fluoreszenzmessungen unter Totalabsorption

Wenn Rhodamin B als Quantenzähler eingesetzt wird, muß die Lö-

sung totalabsorbierend sein. Deshalb werden konzentrierte Rhodamin-B-Lösungen (2 g/l bzw. 5 g/l Methanol) verwendet. Da sich das Fluoreszenz- und das Absorptionsspektrum von Rhodamin B stark überlappen (siehe Abb. 4.1), wird das von Rhodamin B emittierte Fluoreszenzlicht großenteils wieder von der Lösung reabsorbiert. Deshalb kann bei einer konzentrierten Rhodamin-B-Lösung Fluoreszenzlicht nur von der vorderen, bestrahlten Küvettenseite abgefangen und gemessen werden. Die Küvette muß dafür im 45^{o}-Winkel zur Bestrahlungsrichtung ausgerichtet sein. Dabei sind prinzipiell zwei Anordnungen möglich, eine mit seitlicher Messung der Fluoreszenzintensität (siehe Abb. 4.2) und eine mit Messung der Fluoreszenzintensität unter der Küvette (siehe Abb. 4.3).

Bei beiden Versuchsanordnungen kann nicht verhindert werden, daß ein wellenlängenabhängiger Anteil des Anregungslichtes an der Küvettenoberfläche reflektiert und zusammen mit dem Fluoreszenzlicht detektiert wird, wodurch die gemessenen Fluoreszenzspektren verfälscht werden. Auch die Reabsorptionseffekte der konzentrierten Lösung sind von der Anregungswellenlänge abhängig, da das Anregungslicht je nach Wellenlänge unterschiedlich tief in die Rhodamin-B-Lösung eindringen kann, bis die Grenze der Totalabsorption erreicht ist. So dringt z. B. Anregungslicht der Wellenlänge 365 nm etwa 20 mal tiefer in die Rhodamin-B-Lösung ein als Licht der Wellenlänge 546 nm (siehe Absorptionsspektrum von Rhodamin, Abb. 4.1). Die Folge davon ist, daß die Lage der Fluoreszenzmaxima und die Bandenform der Fluoreszenzspektren von der Anregungswellenlänge abhängig sind (siehe Abb. 4.4). Damit erklärt sich auch, daß je nach Meßwellenlänge die Verhältnisse der Fluoreszenzintensitäten bei Bestrahlung mit unterschiedlichem Anregungslicht sehr unterschiedlich ausfallen (siehe Abb. 4.4 und Tabelle 4.1), so daß eine Aussage über die Intensität des Anregungslichtes, was das Ziel der Messung sein soll, nicht möglich ist.

Abb. 4.1: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Rhodamin B

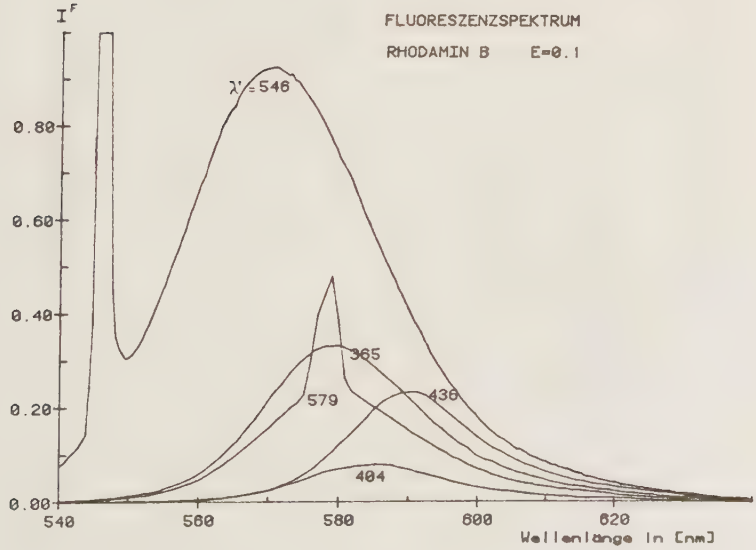
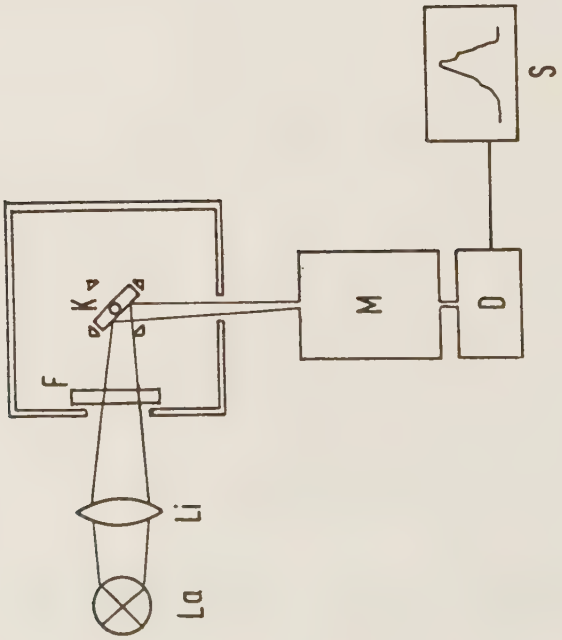


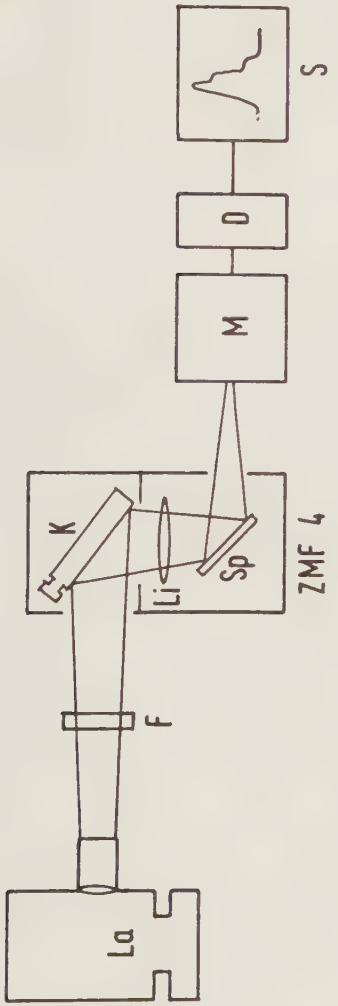
Abb. 4.2: Versuchsanordnung zur seitlichen Messung der Fluoreszenz einer konzentrierten Rhodamin-B-Lösung (Aufsicht!)

La Lampe ST 75
Li Linse
F Interferenzfilter
K 1mm-Küvette mit Rhodamin B
M Doppelmonochromator
D Detektor
S X-Y Schreiber



– Aufsicht –

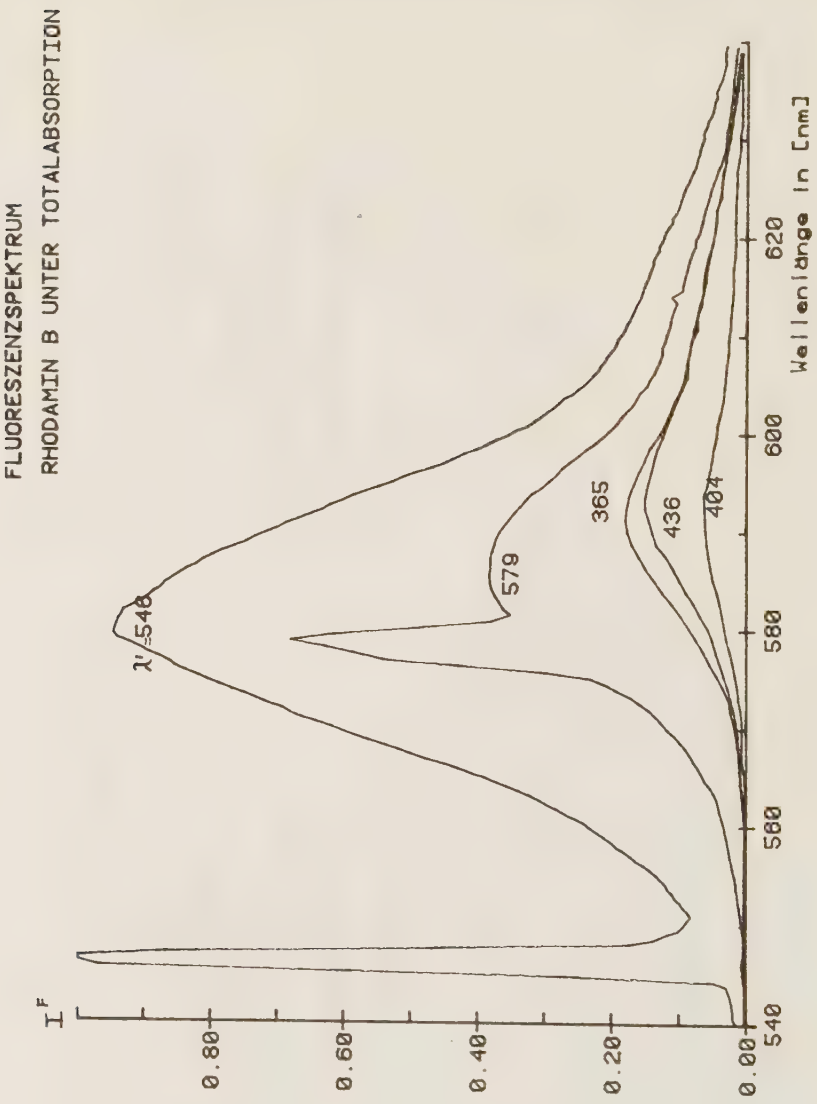
Abb. 4.3: Versuchsanordnung zur Messung der Fluoreszenz einer konzentrierten Rhodamin-B-Lösung unter der Küvette (Seitenansicht!)



La Lampe ST 75
F Interferenzfilter
K 1 cm-Küvette mit Rhodamin B
Li Sammellinse
Sp Spiegel
M Doppelmonochromator
D Detektor
S X-Y Schreiber

— Seitenansicht —

Abb. 4.4: Fluoreszenzspektren einer konzentrierten Rhodamin-B-Lösung bei verschiedenen Anregungswellenlängen



Tab. 4.1:

Relative Fluoreszenzintensitäten bei verschiedenen Beobachtungswellenlängen:

λ'	I(590)	I(610)	I(620)
577/9	53 %	65 %	75 %
546	100 %	100 %	100 %
365/6	23 %	50 %	60 %

4.2.1.2. Fluoreszenzmessungen in verdünnten Lösungen

Um die oben erwähnten Reflektionseffekte zu vermeiden, wurden verdünnte Rhodamin-B-Lösungen hergestellt, die jeweils bei einer Bestrahlungswellenlänge der Quecksilberlampe eine Extinktion E' von 0.100 hatten. Hierdurch konnte zwar die Versuchsanordnung (siehe Abb. 4.5) dahingehend verbessert werden, daß durch eine rechtwinklige Messung des Fluoreszenzlichtes eine Verfälschung der Meßwerte durch reflektiertes Anregungslicht vermieden werden konnte. Es mußten aber wegen der sehr unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten für die verschiedenen Anregungswellenlängen auch entsprechend unterschiedliche Konzentrationen eingestellt werden, wodurch die Reabsorptionseffekte sehr unterschiedlich beeinflußt wurden. Deshalb konnten die Fluoreszenzintensitäten der verdünnten Rhodamin-B-Lösung bei Bestrahlung mit verschiedenen Hg-Linien ebenfalls nicht sinnvoll verglichen werden (siehe Abb. 4.6 und Tab. 4.2).

Abb. 4.5: Versuchsanordnung zur Messung der Fluoreszenz einer verdünnten Rhodamin-B-Lösung

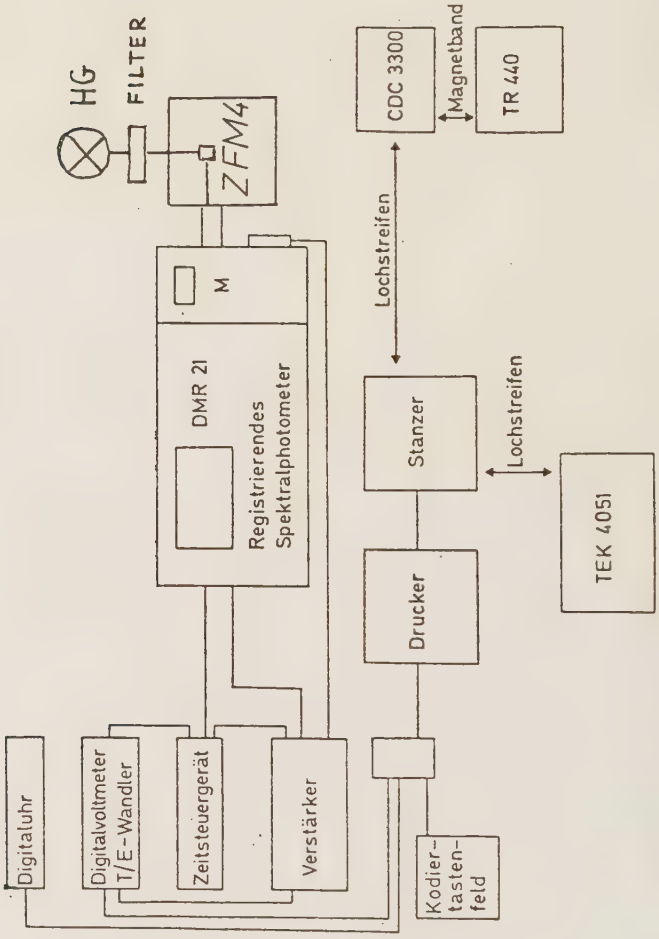
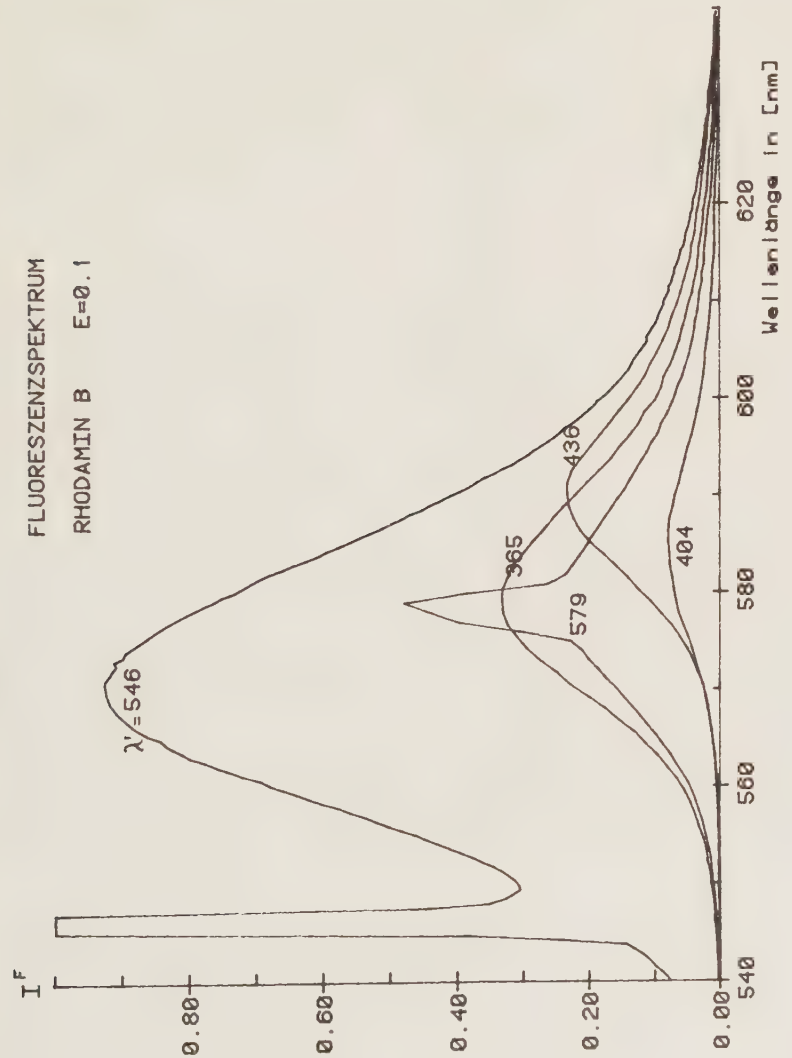


Abb. 4.6: Fluoreszenzspektren einer verdünnten Rhodamin-B-Lösung bei verschiedenen Anregungswellenlängen



Tab. 4.2:

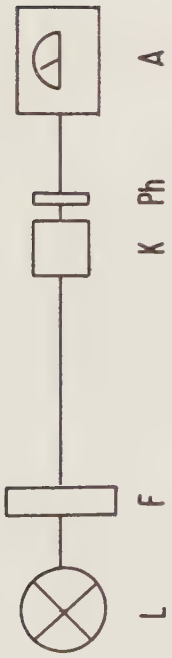
λ'	I(600)	I(590)	I(580)	I(570)	$I_{max.}$
577/9	48 %	50 %	47 %	32 %	32 %
546	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
365/6	55 %	62 %	56 %	41 %	42 %

4.2.1.3. Rhodamin B mit Photodiode

Auch eine weitere Versuchsanordnung (siehe Abb. 4.7), bei der Strahlungsquelle, Rhodamin-B-Zelle und Photodiode in einer Linie hintereinander angeordnet sind, bewährte sich nicht zur Messung der relativen Intensitäten eines Quecksilber-Hochdruckstrahlers, da die gemessenen Diodenströme schon bei einer konstanten Bestrahlungswellenlänge nicht streng proportional zur Bestrahlungsstärke sind (siehe Tabelle 4.3). Dies läßt sich dadurch erklären, daß das Fluoreszenzlicht, das sein Maximum bei 577 nm hat (siehe Abb.4.1), von der hochkonzentrierten RhB-Lösung fast vollständig reabsorbiert wird, so daß mit der Photodiode nur der langwellige Ausläufer des Fluoreszenzspektrums bei Wellenlängen über 600 nm mit einem Maximum bei 623 nm (siehe Abb. 4.8) gemessen wird.

Diese Intensitäten sind sehr schwach und werden zusätzlich durch an den Küvettenwänden reflektiertem Anregungslicht verfälscht.

Abb. 4.7: Versuchsanordnung Rhodamin-B-Zelle mit Photodiode



L Lampe
F Interferenzfilter
Ph Photodiode
K Küvette mit Rhodamin B
A Amperemeter

Abb. 4.8: Fluoreszenzspektrum einer konzentrierten Rhodamin-B-Lösung hinter der Küvette gemessen (Reabsorption!)

Tab. 4.3:

Vergleich der relativen Intensitäten verschiedener 313 nm-Interferenzfilter gemessen mit einer Photodiode direkt bzw. mit der Rhodaminzelle:

Photodiode direkt [μA]	Rhodamin B mit Photodiode [μA]	Verhältnis
3.97	0.35	11.18
11.12	0.86	12.83
14.96	1.16	12.87
80.10	5.51	14.54
108.60	7.38	14.71

4.2.1.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die oben beschriebenen Versuche zeigen deutlich, daß alle Anordnungen zur Verwendung von Rhodamin B als Quantenzähler ungeeignet sind, die relativen Intensitätswerte für Kombinationen von Quecksilber-Hochdruckstrahlern mit Interferenzfiltern zu bestimmen. Deshalb werden im folgenden physikalische Verfahren zur Messung von relativen Intensitäten verwendet.

4.2.2. Bolometermessungen

Im Anschluß an die Rhodaminmessungen wurde versucht, die relativen und absoluten Intensitäten der Hg-Strahler-Filter-Kombinationen mit Bolometern zu messen. Die Bestimmung absoluter Intensitätswerte wurde wegen schlechter Reproduzierbarkeit und starken Divergenzen in den Ergebnissen bei zwei verschiedenen Powermetern auf Grund unterschiedlicher Alterung der Bestrahlungsoberfläche verworfen. Wohl aber wurde versucht, eine Meßanordnung zu finden, bei der reproduzierbare Relativmessungen der Intensitäten von Strahler-Filter-Kombinationen möglich sind. Dabei waren hauptsächlich drei Meßprobleme zu berücksich-

tigen:

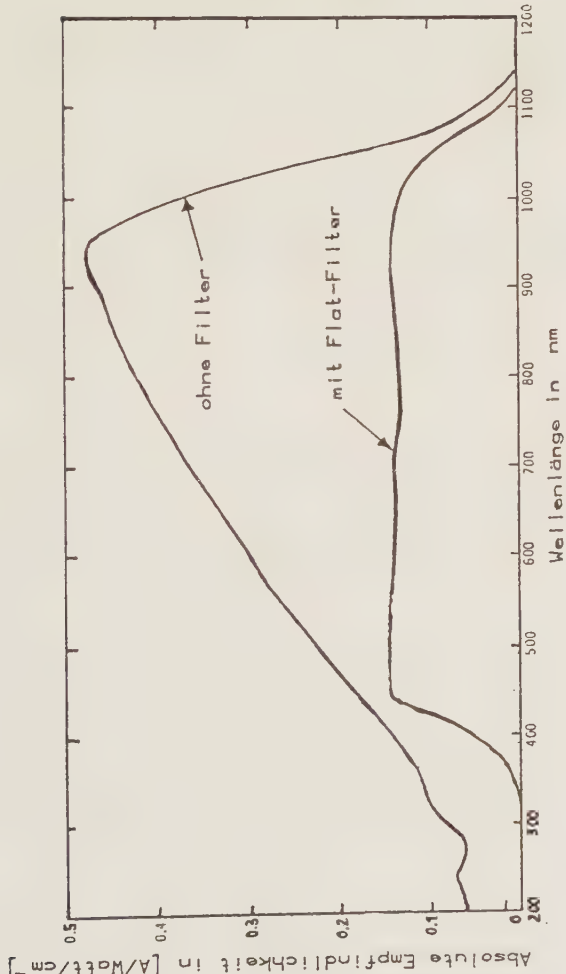
a) die wellenlängenabhängige Empfindlichkeit des Bolometers,
b) die unterschiedliche IR-Durchlässigkeit der Interferenzfilter und
c) Störungen durch Streulicht.

Die Wellenlängenabhängigkeit der Empfindlichkeit des Bolometers wurde entweder durch einen Flat-Filteraufsatz nivelliert, oder die Meßergebnisse wurden mittels einer Empfindlichkeitskurve korrigiert (siehe Abb. 4.9).

Um den unterschiedlichen IR-Anteil der zu messenden Strahlung auszugleichen, wurden thermostatisierte Wasserfilter vor den Bolometermeßkopf gesetzt. Streulicht wurde durch reflexionsmindernde Maßnahmen (schwarze Blenden, schwarze Tücher) ausgeschlossen. Empfindlichkeitsunterschiede auf der Bolometeroberfläche wurden insofern berücksichtigt, als durch eine Lochblende direkt vor dem Bolometerkopf das zu messende Licht nur auf eine kleine Fläche in der Mitte der Bolometeroberfläche fallen konnte.

Trotz all dieser Maßnahmen und trotz Änderungen der Reihenfolge bzw. der Abstände von Lampe, Bolometer und aller optischen Hilfsmittel auf der optischen Bank konnte keine Versuchsanordnung gefunden werden, bei der mit zwei unterschiedlichen Bolometern reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden konnten. Die Intensitätsverhältnisse für die kurzwelligen Quecksilberlinien 436 , 405/8 und 365/6 nm konnten nicht durch chemische Aktinotrie bestätigt werden. Die Intensitätsverhältnisse der sichtbaren Quecksilberlinien 546 und 577/9 nm konnten durch relative Geschwindigkeitsraten der MDH-Photoreaktion ebenfalls nicht bestätigt werden (siehe Tab. 4.4).

Abb. 4.9: Empfindlichkeitskurve eines Bolometers



Tab. 4.4:

Relative Intensitäten von Strahler-Filter-Kombinationen (auf die 577/9 - Linie bezogen)

Hg-Linie	577/9	546	436	405/8	365/6
Bolometer I	100 %	68 %	28.6 %	8.4 %	15.2 %
Bolometer I mit Flat-Filter	100 %	58 %	30 %	8.5 %	20 %
Bolometer II	100 %	59 %	23.4 %	6.4 %	19.7 %
Bolometer II mit Flat-Filter	100 %	76.5 %	29.9 %	15.6 %	---+)
Bolometer II mit Flat- und Wasserfilter	100 %	180 %	66.7 %	17.1 %	---
Eisenoxalat	---	---	65.4 %	33.2 %	100 %
MDH	100 %	205 %	---	---	---

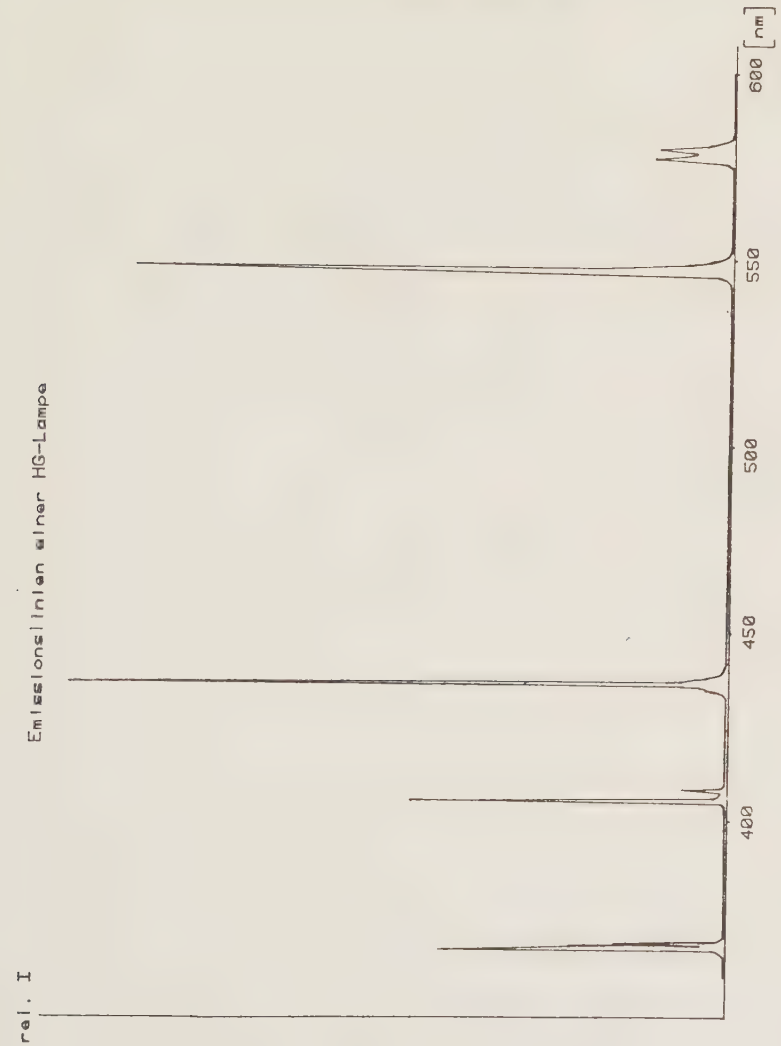
+) Flatfilter erst ab 400 nm verwendbar !

4.2.3. Photomultiplier-Messungen

Eine weitere Methode, relative Intensitäten von Lampen-Filter-Kombinationen zu messen, bedient sich eines Spektrometers im Einstrahlverfahren. Dazu werden die Peaks der Hg-Linien bzw. der Hg-Linien-Filter-Kombinationen spektral registriert, digitalisiert und ihre Fläche berechnet (siehe Abb. 4.10).

Da in die so erhaltenen Intensitätswerte sowohl die Empfindlichkeit des Photomultipliers als auch die Durchlässigkeit des Monochromators eingehen, müssen Korrekturfaktoren eingeführt werden. Dazu werden die gemessenen Intensitätswerte der reinen Hg-Linien (ohne Filter) mit den bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) gemessenen [65] Werten verglichen und ins Verhältnis gesetzt. Mit den so erhaltenen Korrekturfaktoren können dann auch die Intensitäten der Strahler-Filter-Kombina-

Abb. 4.10: Relative Intensitäten der Linien des Hg-Hochdruck-strahlers ST 75 (Original Hanau)



tionen korrigiert werden. Alle gemessenen und berechneten Werte sind in Tab. 4.5 zusammengefaßt und werden wiederum mit aktinometrischen Messungen verglichen.

Tab. 4.5:

Relative Intensitäten der Hg-Linien

Wellenlänge	577/9	546	436	405/8	365/6
Hg-Linie allein					
Peakfläche	1.690	4.210	3.210	1.386	1.414
auf 365 bezogen	119.5 %	297.8 %	227.1 %	98.1 %	100 %
PTB-Werte	62.5 %	86.7 %	57.8 %	42.2 %	100 %
Korrekturfaktoren	0.523	0.291	0.255	0.430	1.000
Strahler-Filter-Kombinationen					
Peakfläche	0.569	2.111	1.101	0.318	0.381
korrigiert	0.297	0.614	0.280	0.137	0.381
auf 365 bezogen	78.1 %	161.5 %	73.6 %	35.9 %	100 %
Eisenoxalat	---	---	65.4 %	33.2 %	100 %
MDH	78.1 %	160.1 %	---	---	---

Aus den letzten drei Spalten der Tabelle ergibt sich, daß die über Photomultipliermessungen gewonnenen Ergebnisse recht gut mit Werten aus der chemischen Aktinometrie übereinstimmen. Die so gefundenen relativen Intensitätswerte wurden zusammen mit Absolutwerten für die ultravioletten Linien zur Kalibrierung des HCD-Aktinometers verwendet.

4.2.4. Photodiodenmessungen

Da auch die in Kapitel 4.2.3 beschriebene Methode zur Bestimmung von relativen Intensitäten bezüglich der Reproduzierbarkeit nicht zufriedenstellend ist, wird im folgenden eine weitere Methode vorgestellt, die sich letztendlich als die genaueste

und am besten reproduzierbare Methode erwiesen hat.

In diesem Fall werden die Intensitäten der Strahler-Filter-Kombinationen von einer Photodiode (Telefunken, BPW 35) gemessen, die Werte über die Empfindlichkeitskurve S(λ) der Photodiode (siehe Abb. 4.11) korrigiert und ins Verhältnis gesetzt. Da die Photodiode bei λ' = 365/6 nm eine sehr geringe Empfindlichkeit hat, ist in nachstehender Tabelle 4.6 diese Wellenlänge ausgespart und die Wellenlänge 436 nm als Bezugswellenlänge gewählt. Wiederum werden die Meßergebnisse mit chemischer Aktinometrie verglichen. Wegen der guten Übereinstimmung der Werte wurde diese Methode zur Kalibrierung des MDH-Aktinometers verwendet.

Tab. 4.6:

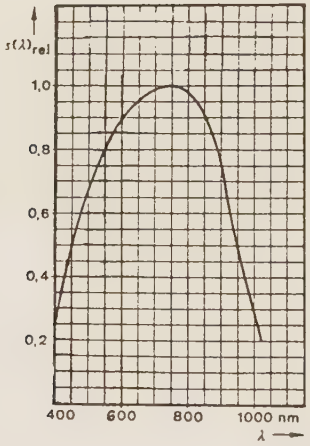
Relative Intensitäten der Hg-Linien über Photodiodenmessung

Wellenlänge	405/8	436	546	577/9
Photostrom [μA]	21.6 $\pm$ 0.2	76.1 $\pm$ 0.8	346 $\pm$ 4	196 $\pm$ 5
S (λ)	0.27-0.28	0.43-0.44	0.78-0.79	0.86-0.87
$I_{korr.}$ [μA]	78.4 $\pm$ 2.0	175 $\pm$ 4	441 $\pm$ 9	225 $\pm$ 5
$I_{rel.}$	38.6 %	100 %	252.2 %	129.5 %
Eisenoxalat	38.1 %	100 %	---	---
MDH	---	---	252.2 %	125.5 %

4.2.5. Zusammenfassung

Von allen verwendeten Meßmethoden zur Bestimmung relativer Intensitäten hat sich die Photodiodenmessung als die beste erwiesen. Die Intensitätswerte können hierbei trotz verschiedener Versuchsanordnungen gut reproduziert werden und stimmen am besten mit aus chemischer Aktinometrie gewonnenen Ergebnissen überein.

Abb. 4.11: Empfindlichkeitskurve S(λ) der Photodiode BPW 35



5. Photokinetische Untersuchungen und Testmessungen an anderen Aktinometern

Soll ein bereits in der Anwendung befindliches chemisches Aktinometer getestet werden, muß zunächst durch photokinetische Messungen geklärt werden, ob die angewendete Auswertungsformel vom Mechanismus und den Reaktionsbedingungen her erlaubt ist. Ist die Auswertungsformel verifiziert, wird über Vergleichsmessungen mit anderen physikalischen oder chemischen Aktinometern oder über Normlampen die Kalibrierung überprüft. Zuletzt werden die Anwendungsbedingungen, wie z. B. zeitlicher und materieller Aufwand, Reproduzierbarkeit und rechnerischer Aufwand für die Auswertung getestet. An Hand zweier in letzter Zeit entwickelter chemischer Aktinometer, nämlich des Thioindigos [69, 70] und des Aberchrome 540 [17], sollen die photokinetischen Untersuchungsmethoden und Tests demonstriert werden.

5.1. Thioindigo

Für die Photoreaktion des Thioindigo bei Bestrahlung in der langwelligen Bande ($500\ nm < \lambda' < 600\ nm$) wird allgemein eine trans-cis-Photoisomerisierung angenommen, die durch Bestrahlung in die cis-Bande ($370\ nm < \lambda' < 500\ nm$) rückgängig gemacht werden kann [69 - 75]. Der angenommene einheitliche Reaktionsmechanismus wird zwar durch isosbestische Punkte im Reaktionsspektrum (siehe Abb. 5.1) und lineare E-Diagramme (siehe Abb. 5.2) bestätigt, dagegen sprechen allerdings die von Experiment zu Experiment stark streuenden kinetischen Ergebnisse und die im Vergleich zur Azobenzol-Photoisomerisierung schlechten Runge-Kutta-Rücksimulationen (siehe Abb. 5.3!).

Auch Fluoreszenzmessungen können nicht nach den üblichen Gleichungen für eine einheitliche Photoreaktion $A \xrightarrow{F\ h\cdot\nu} B$ ausgewertet werden, da das lnI-t-Diagramm nicht linear ist (siehe Abb. 5.4). Wird aus dem linearen Anfangsbereich der Fluoreszenzmessung (Abb. 5.5) die photochemische Quantenausbeute bestimmt und die Pseudoquantenausbeute $Q = \varphi_1^A \cdot \epsilon_A' = 5.3 \cdot 10^3\ cm^2 \cdot mol^{-1}$ berechnet, ergibt sich ein anderer Wert als die über Absorptions-

Abb. 5.1: Reaktionsspektrum von Thioindigo in Toluol

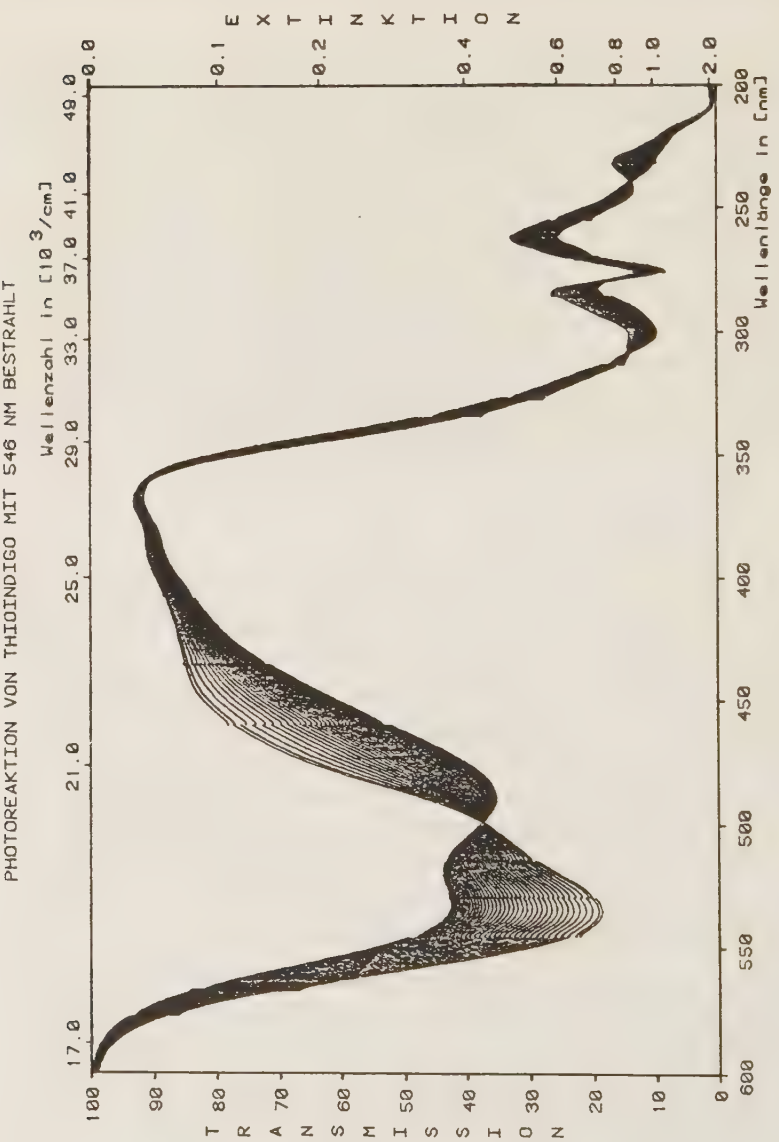


Abb. 5.2: E-Diagramme der Photoreaktion von Thioindigo

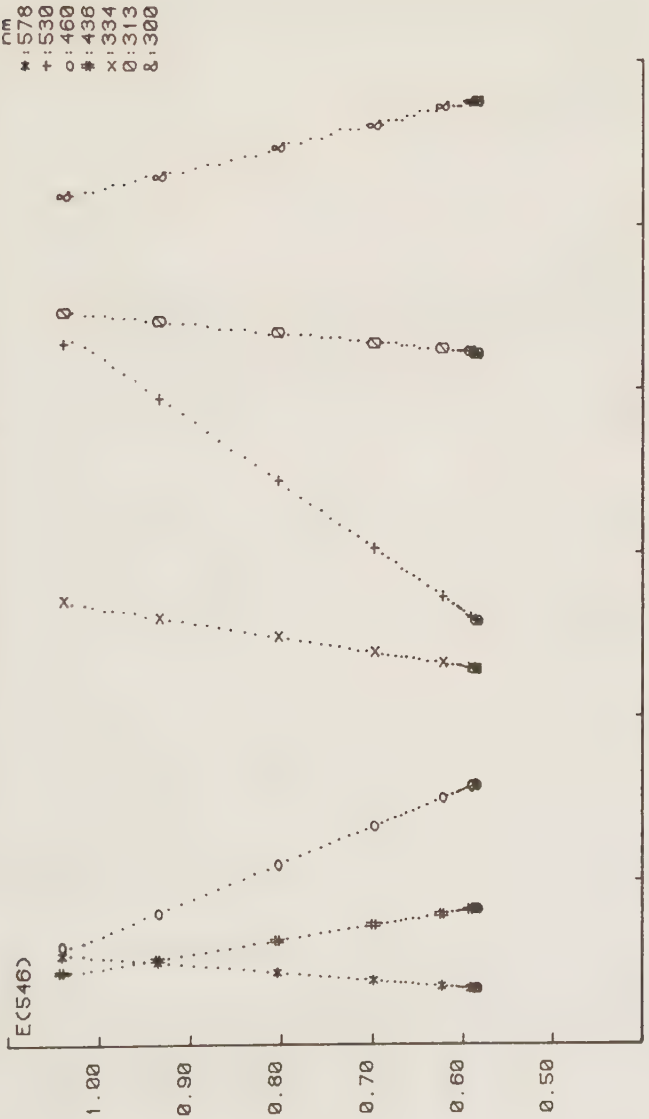
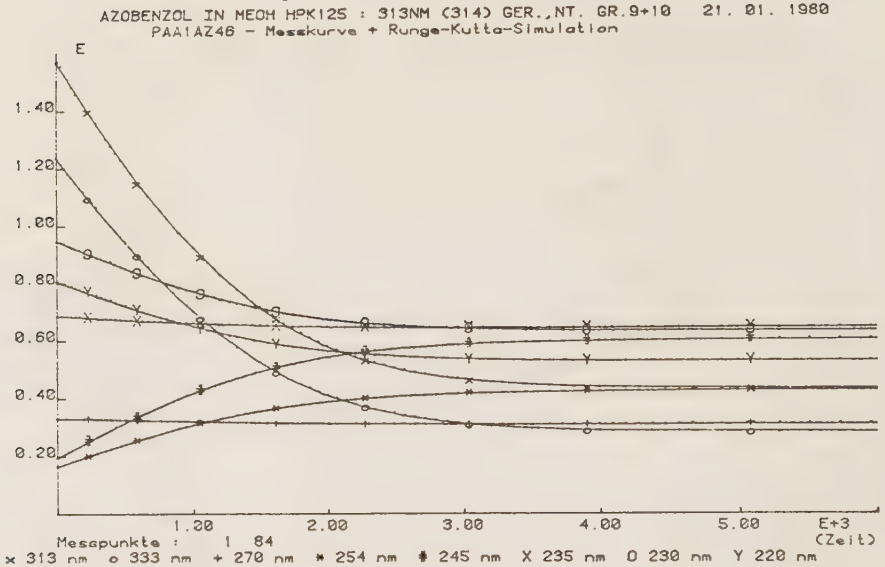
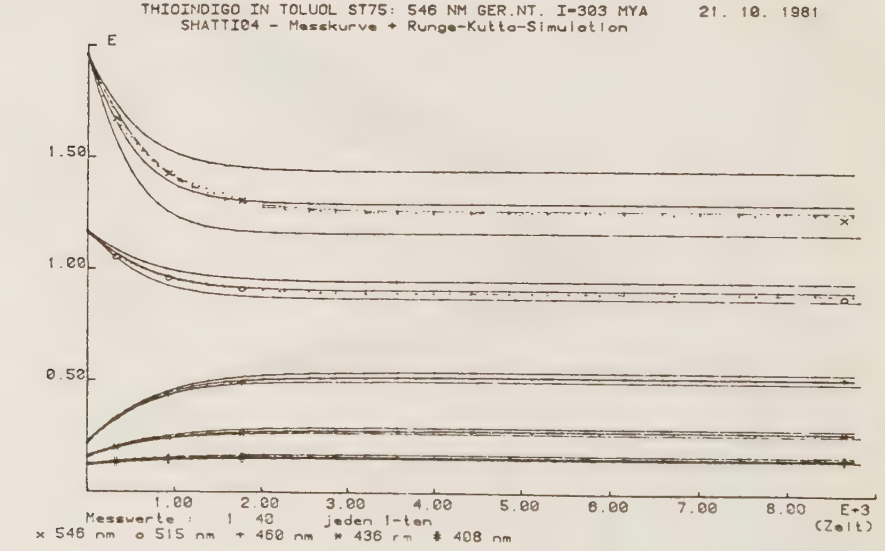


Abb. 5.3: Vergleich Runge-Kutta-Simulation bei Azobenzol und Thioindigo





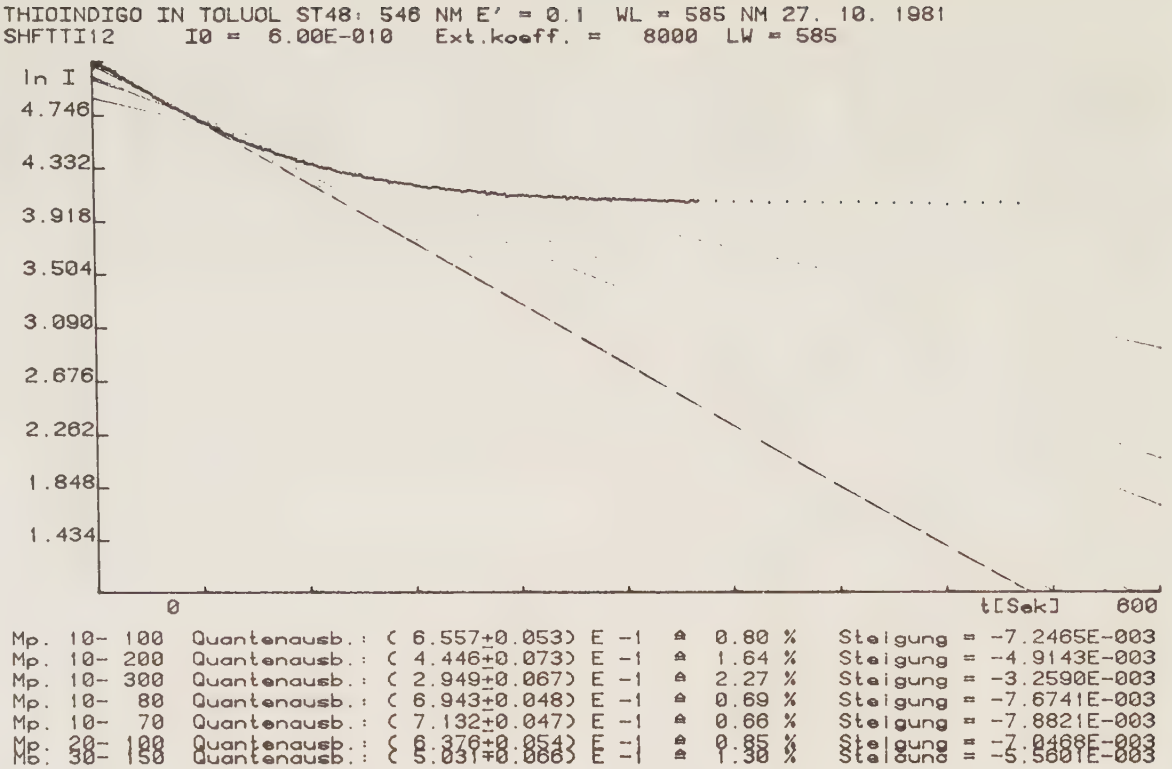


Abb. 5.4: lnI-t-Diagramm von Thioindigo

Abb. 5.5: lnI-t-Diagramm von Thioindigo (Anfangsbereich)

messungen erhaltene Pseudoquantenausbeute $Q = 1.8 \cdot 10^3$ $cm^2 \cdot mol^{-1}$. Weiterhin zeigt Thioindigo je nach Lösungsmittel eine unterschiedlich starke thermische Rückreaktion und außerdem photochemische oder thermische Folge- oder Nebenreaktionen. In Acetonitril ist die thermische Folgereaktion so schnell, daß bei Bestrahlung mit $\lambda' = 546$ nm der photostationäre Zustand bei Zimmertemperatur nicht konstant bleibt (siehe Abb. 5.6).

Für die thermische Rückreaktion in Acetonitril führt eine Auswertung als Reaktion erster Ordnung zu recht genauen Werten für die Geschwindigkeitskonstante k (siehe Abb. 5.7), die stark von der Temperatur abhängig ist (siehe Tab. 5.1 und Abb. 5.8 und 5.9). Dagegen konnte die Dunkelreaktion in Toluol weniger exakt ausgewertet werden (siehe Abb. 5.10). Auf Grund dieser ungünstigen Resultate wurde auf weitere Untersuchungen und Tests bei Thioindigo verzichtet.

Abb. 5.6: E-t-Diagramm von Thioindigo in Acetonitril

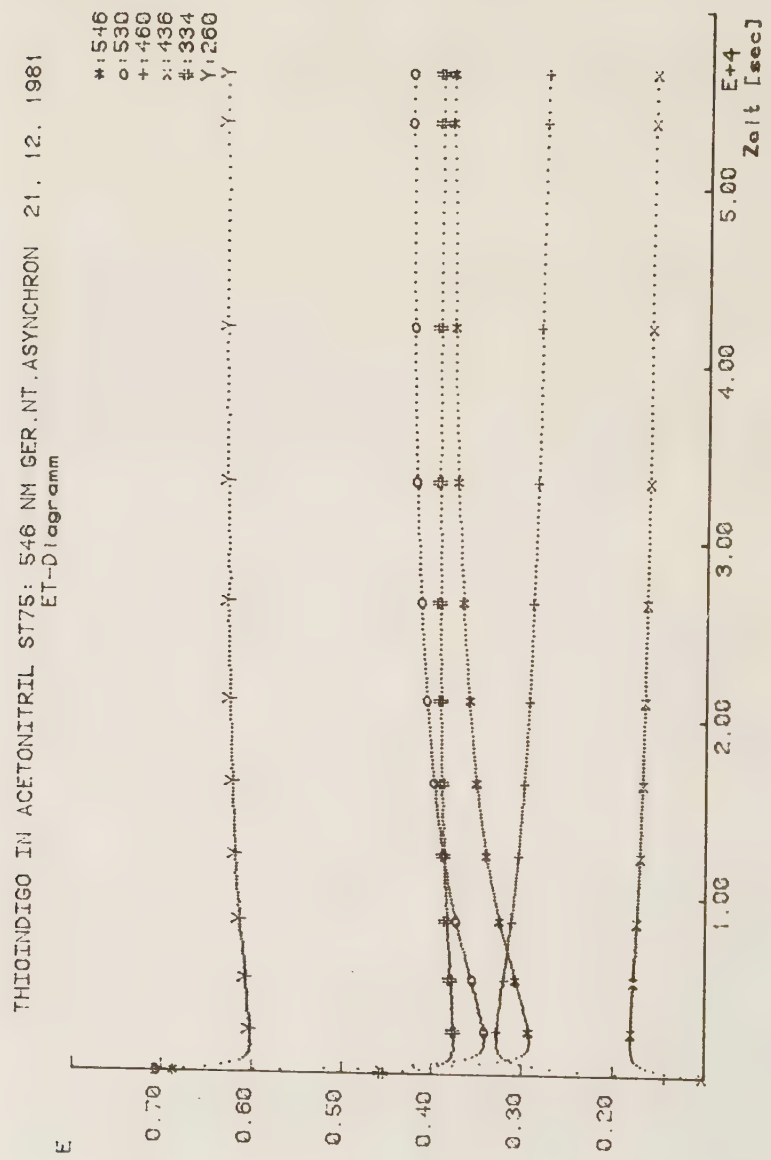


Abb. 5.7: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Rückreaktion in Acetonitril

Tab. 5.1:

T [K]	k $[10^{-4}.s^{-1}]$	
	Acetonitril	Toluol
285.4	4.7	--
288.2	6.1	--
293.2	19.1	0.078
298.2	29.5	0.115
303.2	33.0	0.190
308.2	47.0	--
313.2	78.0	0.312
318.2	93.1	--
323.2	200.0	0.630
Aktivierungsenergie [kJ/Mol]	71.3	53.8

Abb. 5.8: Arrhenius-Diagramm Thioindigo in Acetonitril

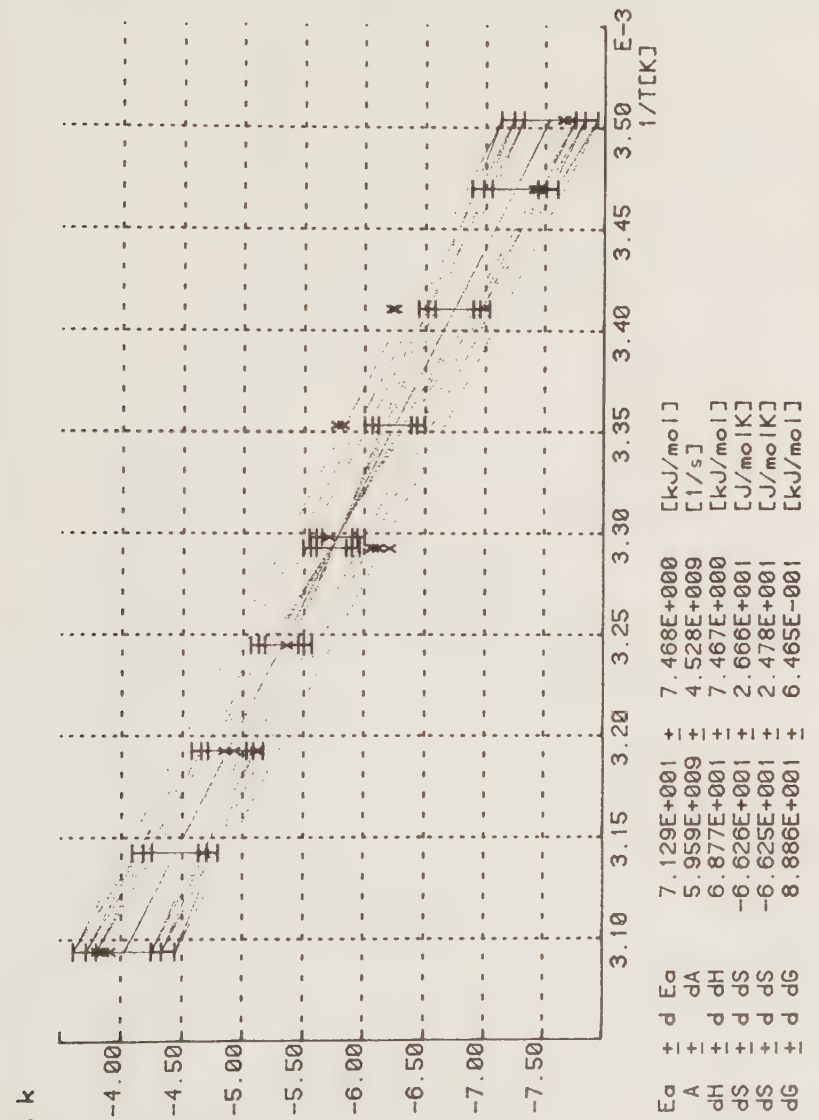


Abb. 5.9: Eyring-Diagramm Thioindigo in Acetonitril

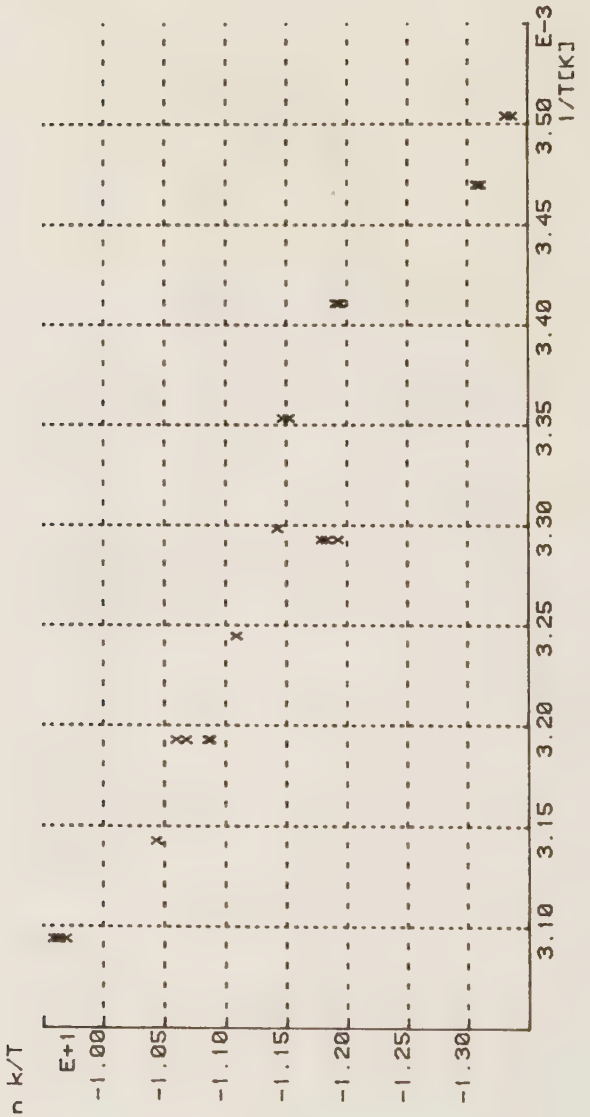
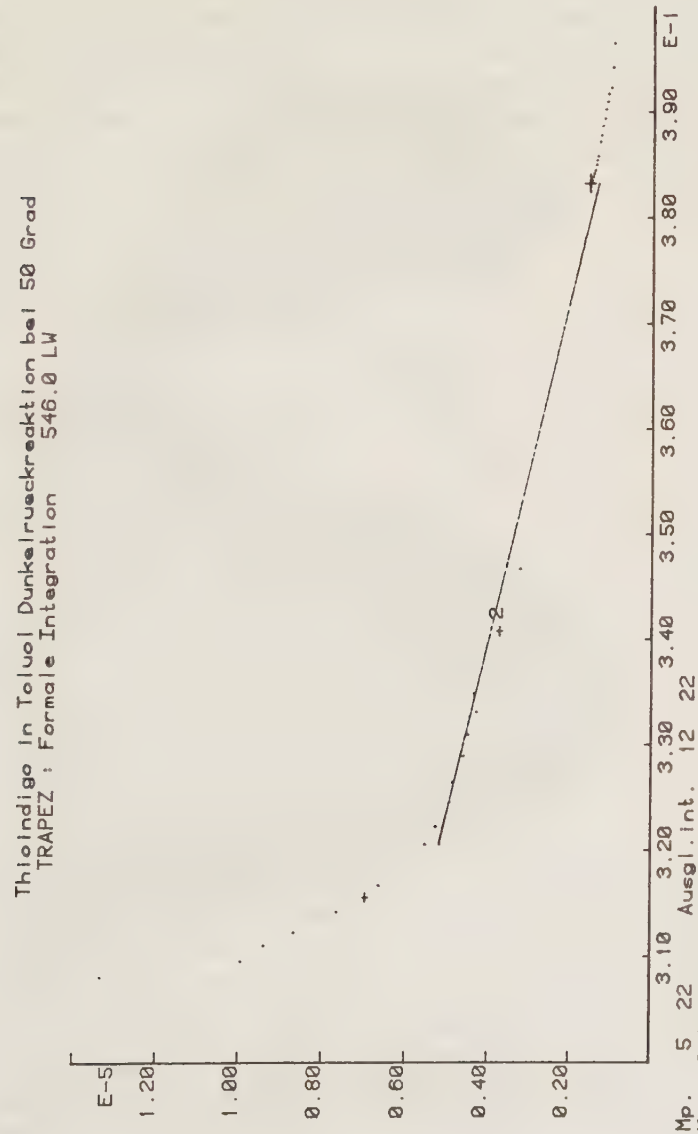
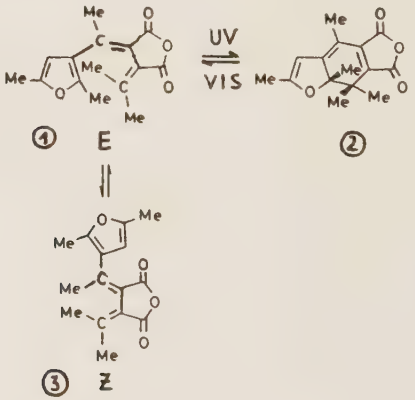


Abb. 5.10: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Rückreaktion von Thioindigo in Toluol



5.2. Aberchrome 540

Aberchrome 540 wird seit einigen Jahren auf Grund seiner reversiblen Photochromie als Aktinometer für UV-Strahlung und sichtbares Licht empfohlen [17, 76]. Im zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus werden drei Komponenten und zwei parallel laufende Photogleichgewichtsreaktionen berücksichtigt, die Z ⇌ E-Photoisomerisierung des Fulgids und der konrotatorische Ringschluß zum Benzofuran:

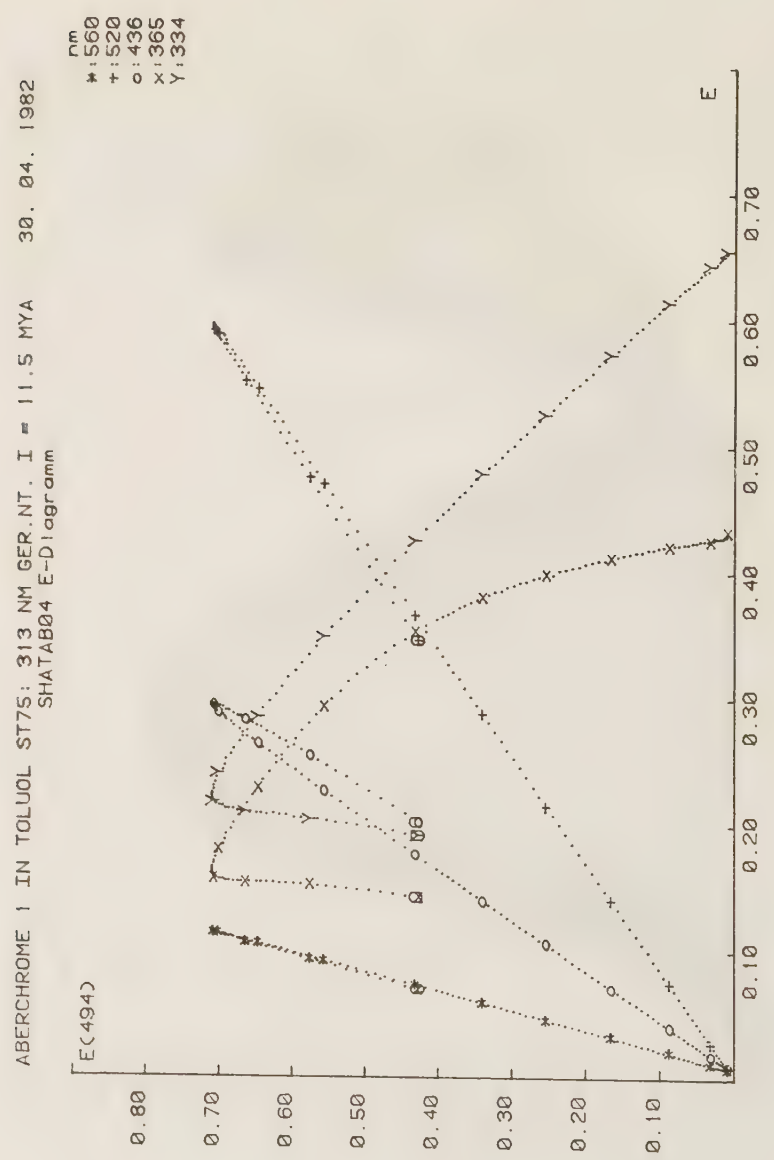


Entsprechend dem komplexen Reaktionsmechanismus zeigt das Reaktionsspektrum des Fulgids 1 bei Bestrahlung mit UV-Licht ($313 < \lambda' < 365/6$ nm) keinen klaren isosbestischen Punkt (siehe Abb. 5.11) und das E-Diagramm ist nicht linear (siehe Abb. 5.12).

Dennoch ist versucht worden, die Reaktion als Photogleichgewichtsreaktion auszuwerten. Die gefundene Pseudoquantenausbeute für $\lambda' = 365/6$ nm beträgt $Q = 4.1 \cdot 10^2$ cm^2.mol^{-1} bei Berücksichtigung aller Meßpunkte und $Q = 5.4 \cdot 10^2$ cm^2.mol^{-1} bei Auswertung

Abb. 5.11: Reaktionsspektrum von Aberchrome 540 in Toluol
λ' = 313 nm

Abb. 5.12: E-Diagramm zur Photoreaktion von Aberchrome 540
λ' = 313 nm



der Meßpunkte bis 24 % Umsatz, wo die Grenze für eine gute Runge-Kutta-Simulation liegt (siehe Abb. 5.13).

Mit einem Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{313} = 3800\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ für Aberchrome [17] ergibt sich eine Quantenausbeute $\varphi_1^A = 0.14$. Besser wird die Runge-Kutta-Simulation, wenn die Photoreaktion unter Annahme zweier linear unabhängiger Teilschritte, z. B. einer Photoparallelreaktion, ausgewertet wird (siehe Abb. 5.14 und vgl. Reaktionsmechanismus!)

Die berechneten Reaktionskonstanten für $\lambda' = 365/6$ nm betragen in diesem Fall $Q_1 = 1.7 \cdot 10^3$ und $Q_2 = 3.8 \cdot 10^2\ cm^2 \cdot mol^{-1}$. Die Reaktion 1 läuft also etwa fünf mal so schnell wie Reaktion 2 ab. Bei Bestrahlung mit $\lambda' = 313$ nm läßt sich dagegen auch durch eine Auswertung als zweistufige Reaktion keine gute Runge-Kutta-Rücksimulation erreichen, da sich kein konstanter photostationärer Zustand einstellt (siehe Abb. 5.15).

Für die Rückbestrahlung des Photoprodukts mit $\lambda' = 546$ nm ergibt die Auswertung als Reaktion $A \xrightarrow{h \cdot \nu} B$ viel bessere Resultate. Das Reaktionsspektrum hat einen isosbestischen Punkt, die E-Diagramme sind linear und die Runge-Kutta-Rücksimulation stimmt zumindest für den Anfangsbereich der Reaktion gut mit gemessenen Werten überein (siehe Abb. 5.16 - 5.18). Für die Pseudoquantenausbeute ergibt sich $Q = 1.3 \cdot 10^2\ cm^2 \cdot mol^{-1}$. Daraus läßt sich ebenfalls die partielle Quantenausbeute mit $\varepsilon_{546} = 6200\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ berechnen: $\varphi_1^A = 0.02$.

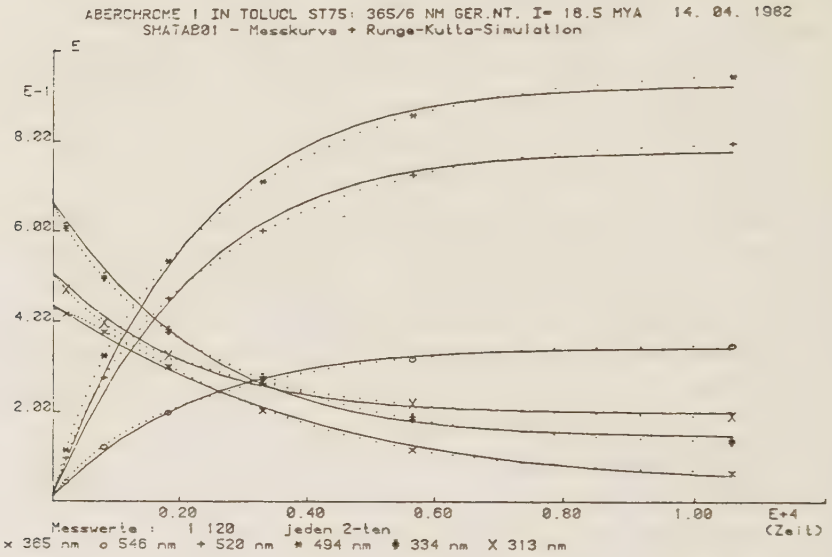
Da für ultraviolette Bestrahlung die photokinetischen Untersuchungen ergeben, daß keine einheitliche Reaktion vorliegt, muß die in [17] vorgeschlagene Auswertungsformel

$$I_o = F \cdot \Delta E / \Delta t \qquad (5.1)$$

mit $F = (V \cdot N_L) \ / \ (\varphi_1^A \cdot \varepsilon_{B,\lambda})$

für aktinometrische Messungen mit konzentrierter Aberchrome-Lösung in Frage gestellt werden. Mit Gleichung 5.1 kann nur ausgewertet werden, wenn erstens eine einheitliche Reaktion vorliegt, zweitens Totalabsorption gewährleistet ist, drittens bei

Abb. 5.13: Runge-Kutta-Simulation Aberchrome 540 λ' = 365 nm



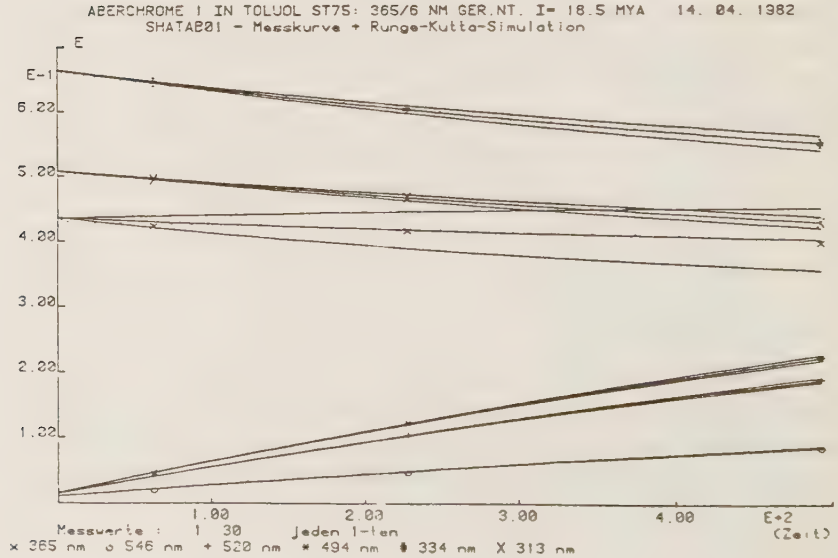


Abb. 5.14: Runge-Kutta-Simulation Aberchrome 540 λ' = 365 nm
Reaktionsmechanismus $A \xrightarrow{h\cdot\nu} B \xrightarrow{h\cdot\nu} C$

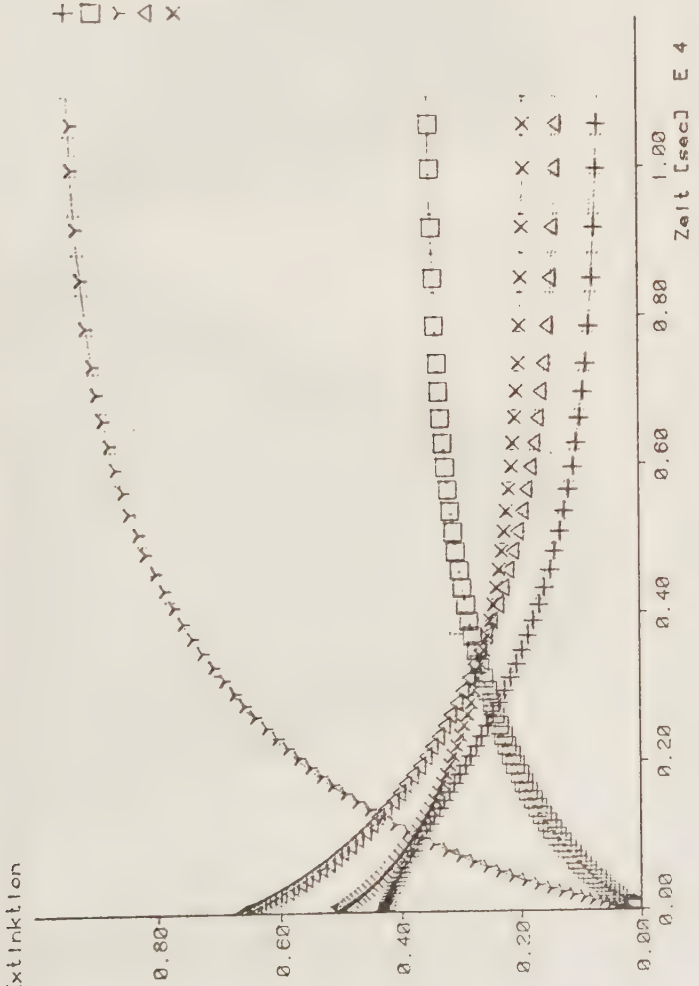


Abb. 5.15: Runge-Kutta-Simulation Aberchrome 540 λ' = 313 nm
Reaktionsmechanismus $A \xrightarrow{h\cdot\nu} B \xrightarrow{h\cdot\nu} C$

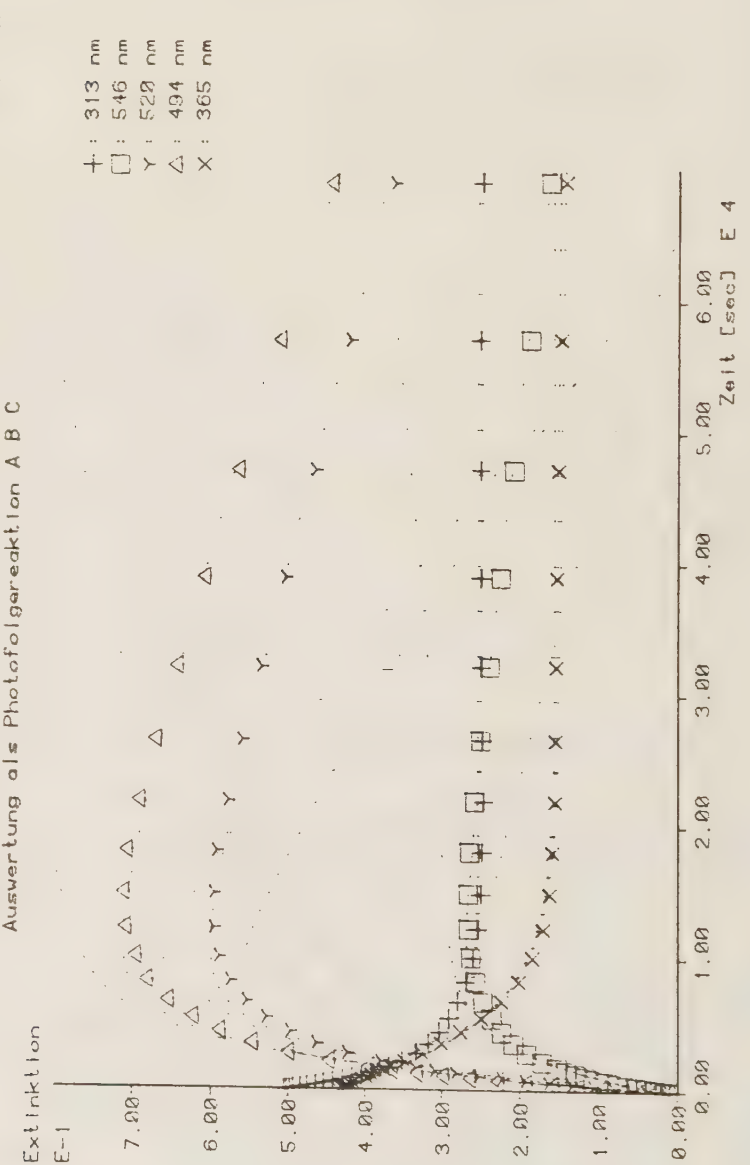


Abb. 5.16: Reaktionsspektrum von Aberchrome 540 λ' = 546 nm

Abb. 5.17: E-Diagramm zur Photoreaktion von Aberchrome 540

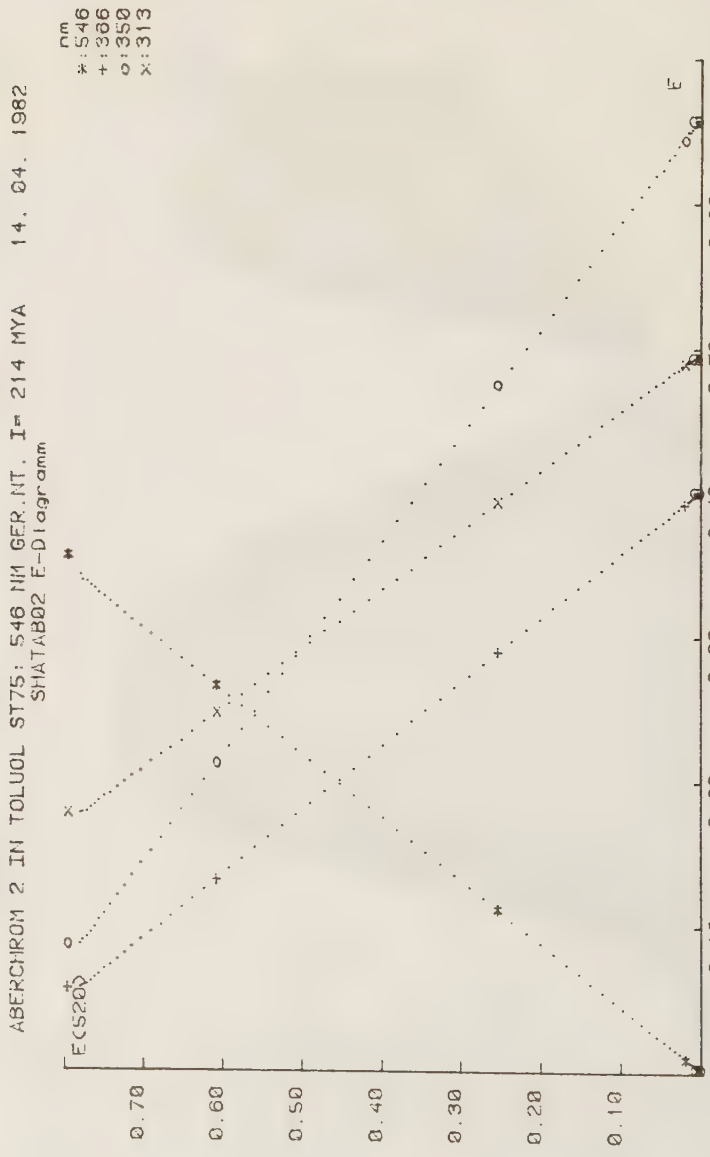
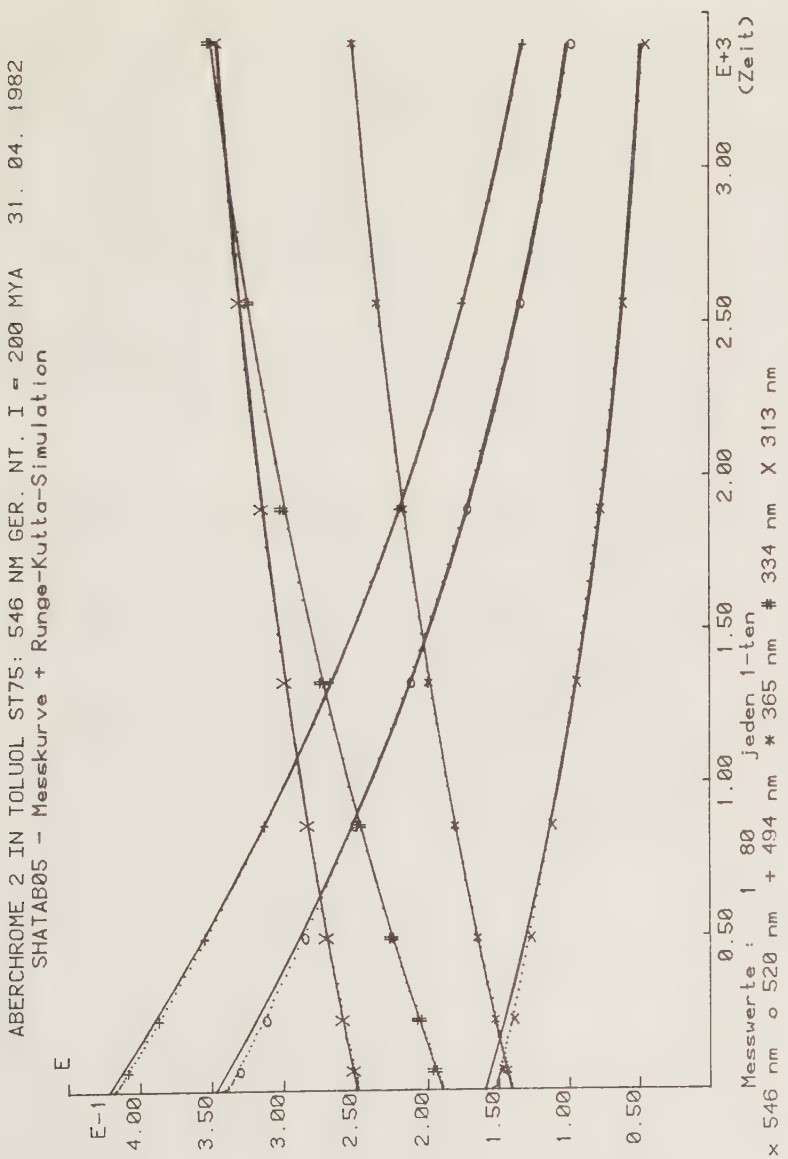


Abb. 5.18: Runge-Kutta-Simulation Aberchrome 540 λ' = 546 nm



der Bestrahlungswellenlänge nur das Edukt absorbiert und viertens bei der Auswertungswellenlänge nur das Produkt absorbiert. Die erste und dritte Bedingung sind bei Bestrahlung von Aberchrome 540 mit UV-Licht nicht erfüllt. Dennoch kann für den Anfangsbereich der Reaktion bis zu einem Umsatz von 2 % Gleichung (5.1) als Näherung verwendet werden, da die Linearität des E-T-Diagrammes für λ' = 313, 334 und 365/6 nm bestätigt worden ist. Der Fehler der Steigung im E-T-Diagramm bleibt für einen Umsatz unter 2 % ebenfalls unter 2 %. Allerdings ergeben sich bei vergleichenden Messungen mit Eisenoxalat Abweichungen bis zu 10 %.

Die Ergebnisse zeigen, daß Aberchrome 540 im UV-Bereich nur unter Vorbehalt als Aktinometer einzusetzen ist. Eine gründliche Neukalibrierung des Systems durch Vergleichsmessungen mit anderen Aktinometern erscheint notwendig.

5.3 Zusammenfassung

Die Untersuchungen an zwei in neuerer Zeit eingeführten Aktinometern zeigen deutlich, daß neu entwickelte chemische Aktinometer nicht vorbehaltlos eingesetzt werden dürfen. Zu häufig werden Neben- oder Rückreaktionen thermischer (siehe Thioindigo) bzw. photochemischer (siehe Aberchrome 540) Natur nicht berücksichtigt, um einfache Auswertungsformeln verwenden zu können. Dadurch können Fehler in der Bestimmung der Quantenausbeute auftreten, die zu falschen Resultaten bei aktinometrischen Messungen führen. Ebenso sollte die angegebene Kalibrierung genauestens überprüft werden.

6. Experimentelles

6.1. Geräte

Die photokinetischen Untersuchungen wurden entweder an einem mikroprozessorgesteuerten (TM 990) registrierenden Zweistrahl-Spektrometer DMR 10 (siehe Abb. 6.1) oder an einem Einstrahlphotometer PMQII mit Doppelmonochromator MM12 (siehe Abb. 6.2) durchgeführt. Die Fluoreszenz- und Lampenspektren wurden an einem DMR 21-Spektrometer teilweise mit ZMF4-Fluoreszenz-Zusatz aufgenommen (siehe Abb. 6.3). Alle genannten Geräte stammen von der Fa. Carl Zeiss.

Als Strahlungsquellen wurden verwendet:

Quecksilberhochdruckbrenner ST41, ST46, ST48 und ST75 von Haereus Original Hanau, HPK 125 von Fa. Philips und HBO 500 von Fa. Osram,
Stickstoff-Laser Spectroscan 10 von der Fa. Molectron,
XeCl-Excimerenlaser EMG 101 mit Farbstoffzusatz FL 2000 von der Fa. Lambda Physik

6.2. Chemikalien

a) Lösungsmittel: Technisches Methanol wird destilliert, mit einer Hg-Tauchlampe 48 h bestrahlt und an schließend zweimal destilliert. [77] Alle anderen verwendeten Lösungsmittel sind UVASOL-Produkte von der Fa. Merck.

b) Azobenzol p.A. von der Fa. Merck

c) HCD, HCDPO, MDH wurden von Prof. Dr. H.-D. Brauer freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

d) Thioindigo von den Farbwerken Hoechst

e) Aberchrome 540 wurde von Prof. H. G. Heller freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

6.3. Reinigung von trans-Azobenzol [78]

Ca. 1 g trans-Azobenzol (Fa. Merck) wird in 10 - 15 ml Ethanol gelöst und danach filtriert. 20 ml destilliertes Wasser wird

zu der filtrierten Lösung dazugegeben, der Niederschlag abgenutscht, getrocknet und zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

6.4. Trennung von trans- und cis- Azobenzol [79, 80]

1 g trans-Azobenzol wird in 50 ml Petroläther (50 - 70°) gelöst und 60 min. mit einem HPK 125-Quecksilberhochdruckstrahler aus 30 cm Entfernung bestrahlt. Ab jetzt muß unter Rotlicht gearbeitet werden. Die bestrahlte Lösung wird auf eine neutrale Al_2O_3-Säule bei Zimmertemperatur und Normaldruck gegeben, alles trans-Azobenzol wird mit 300 ml Petroläther von der Säule heruntergewaschen, cis-Azobenzol wird anschließend durch 50 ml Äther von der Säule eluiert. Die ätherische Lösung von cis-Azobenzol wird 12 h bei 0°C über Na_2SO_4 getrocknet. Der Äther wird mit einem Rotationsverdampfer bei 0°C abgezogen, das zurückbleibende cis-Azobenzol in wenig Methanol gelöst und bei - 25°C auskristallisiert.(Fp. 41°C)

6.5. Polymerisation von Methylmethacrylat [81, 82]

Methylmethacrylat (Fa. Merck) wird zur Entfernung von Hydrochinon bei 98°C destilliert. Anschließend wird trans-Azobenzol in gleicher Konzentration wie bei Versuchen in MeOH und ca. 0.1 Gew.-% Dibenzoylperoxid als Starter zugegeben, die Lösung 5 min. im Ultraschall entgast und anschließend 3 Tage bei 60°C im Trockenschrank zur Polymerisation belassen. Zwischendurch, wenn die Lösung schon genügend zäh ist, wird sie in eine Polymerisierkammer umgefüllt, damit das PMMA zwischen den beiden Glasplatten in Form einer Platte der Dicke 12 mm (Außenmaß einer Hellma-Quarzküvette) auspolymerisiert.

Abb. 6.1: Zweistrahlspektrometer DMR 10 (Zeiss)

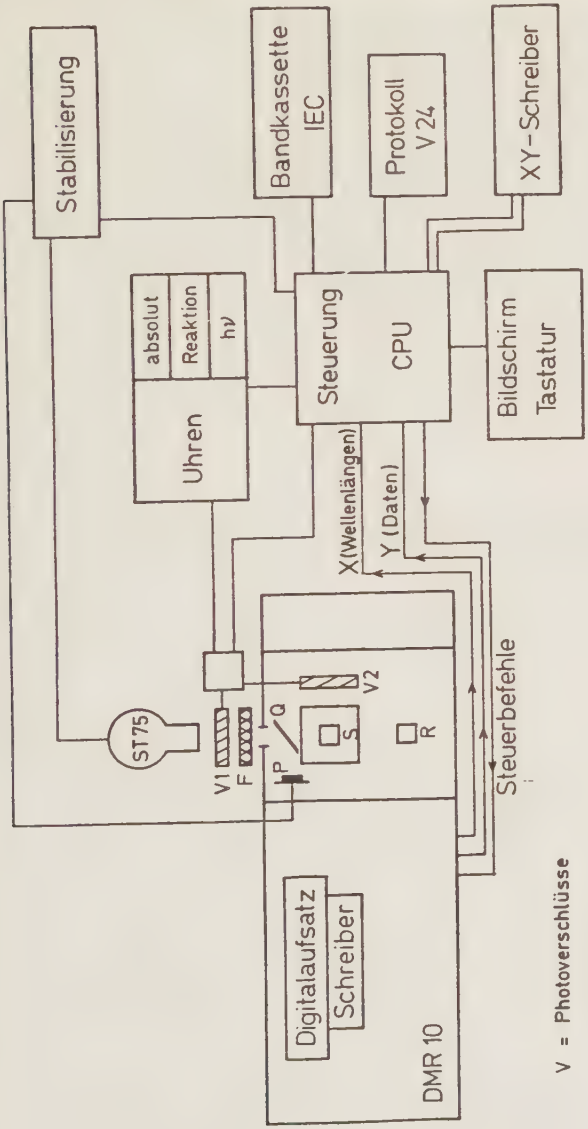


Abb. 6.2: Einstrahlphotometer PMQ II (Zeiss)

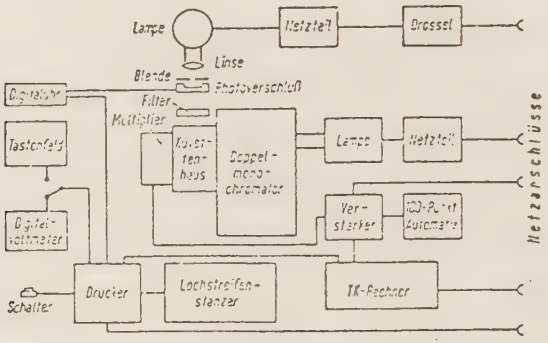
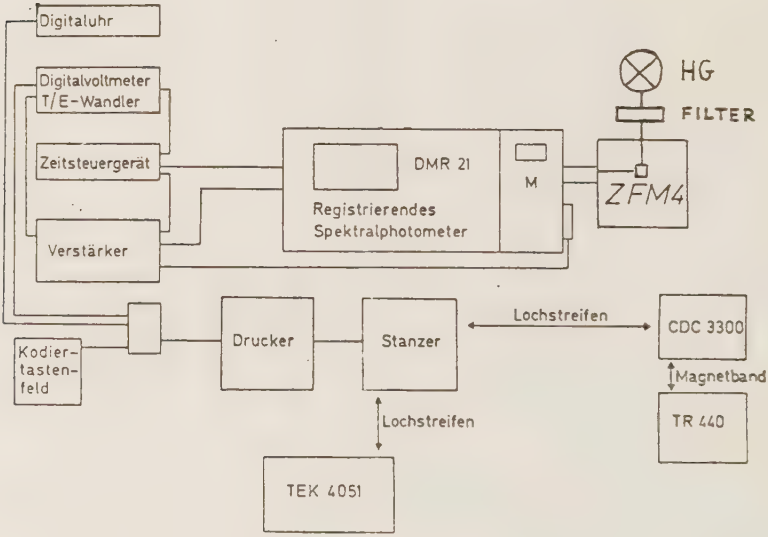


Abb. 6.3: Zweistrahlspektrometer DMR 21 mit ZMF4-Fluoreszenz-zusatz



7. Datenverarbeitung, Rechner, Programme

Die photokinetischen Daten werden von einem Mikroprozessor TM 990 erfaßt und auf Magnetband abgespeichert. Dieses Magnetband kann von der Magnetbandeinheit des Auswertungsrechners (BASIC-Tischrechner) TEK 4051 (Fa. Tektronix), der mit Plotter, Drucker und graphischem Tablett ausgerüstet ist, gelesen werden. Die Daten werden über ein Umspeicherprogramm in das Datenformat für die kinetischen Auswertungsprogramme umgewandelt. Für den Auswertungsrechner wurden folgende BASIC-Programme geschrieben:

MILLIMETERPLOT

Plotprogramm für E-t-Diagramme auf Millimeterpapier (wichtig für die graphische Auswertung des Azobenzolaktinometers).

QUANTAB

Berechnung der partiellen, photochemischen Quantenausbeuten einer Photogleichgewichtsreaktion aus der Pseudoquantenausbeute Q bei bekannten Extinktionskoeffizienten von Edukt und Produkt, bekannter Ausgangskonzentration des Edukts und bekannter Extinktion bei der Bestrahlungswellenlänge im photostationären Zustand.

QUANTBER

Das Auswertungsprogramm für das Azobenzolaktinometer von G. Gauglitz wurde für Zweiwellenlängenmessungen, für die Mittelwertnäherung und für die Laseraktinometrie erweitert (siehe Kap. 3.4).

QUANTHCD

Auswertungsprogramm für das HCD-Aktinometer über $\ln(10^{E'}-1)$-t-Diagramm (siehe Kap. 3.1).

RELINT

Einlesen von auf Lochstreifen gespeicherten Intensitätswerten von Lampenlinienprofilen, Berechnung der relativen Intensitäten und Plot der Linienprofile (siehe Kap. 4.2.3).

SENSIQUANT

Kinetische Auswertung einer selbstsensibilisierten Photoreaktion über ein einfaches Näherungsverfahren.

TOTABS

Auswertungsprogramm für totalabsorbierende Aktinometer wie HCDPO oder MDH (Bestrahlungsstärke aus der Steigung des linearen E-t-Diagramms (siehe Kap. 3.2 und 3.3).

8. Literatur

1) H. Mauser, Formale Kinetik, Bertelsmann, Düsseldorf (1974)
2) S. Hubig, Diplomarbeit, Tübingen (1980)
3) G. Gauglitz, EPA Newsletter, S. 49 (1983)
4) A. W. Adamson, JACS **80**, 3183 (1958)
5) E. E. Wegner, A. W. Adamson, JACS **88**, 394 (1966)
6) G. Gauglitz, Praktische Spektroskopie, Attempto, Tübingen (1983)
7) G. Gauglitz, GIT Fachz. Lab. **26**, 205 u. 597 (1982)
8) C. G. Hatchard, C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. **A 220**, 104 (1953)
9) C. A. Parker, Trans. Farad. Soc. **50**, 1213 (1954)
10) C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. **A 235**, 518 (1956)
11) R. Frank, G. Gauglitz, Chemieanlagen und Verfahren, S. 19 (1978)
12) K. C. Kurien, J. Chem. Soc. **B 10**, 2081 (1971)
13) W. D. Bowman, J. N. Demas, J. Phys. Chem. **80**, 2434 (1976)
14) H.-D. Brauer, R. Schmidt, G. Gauglitz, S. Hubig, Photochem. Photobiol. **37**, 595 (1983)
15) H.-D. Brauer, W. Drews, R. Schmidt, G. Gauglitz, S. Hubig, J. Photochem. **20**, 335 (1982)
16) H.-D. Brauer, R. Schmidt, Photochem. Photobiol. **37**, 587 (1983)
17) H. G. Heller, J. R. Langan, J.C.S. Perkin **I**, 341 (1981)
18) G. Gauglitz, S. Hubig, Deutsche Patentanmeldung P 3242489.2
19) G. Gauglitz, S. Hubig, in Vorbereitung
20) R. Frank, G. Gauglitz, J. Photochem. **7**, 355 (1977)
21) H. Mauser, Z. Naturforsch. **30c**, 157 (1975)
22) G. Gauglitz, J. Photochem. **5**, 41 (1976)
23) G. Gauglitz, S. Hubig, J. Photochem. **15**, 255 (1981)
24) H. Wagener, H.-D. Brauer, Mol. Photochem. **7**, 441 (1976)
25) W. Drews, R. Schmidt, H.-D. Brauer, J. Photochem. **6**, 391 (1976/77)
26) H.-D. Brauer, W. Drews, R. Schmidt, J. Photochem. **12**, 293 (1980)
27) W. Drews, Dissertation, Frankfurt/M. (1980)

28) R. Zurmühl, Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker, S. 339, Springer, Berlin (1953)
29) G. Gauglitz, E. Lüddecke, Z. Anal. Chem. **280**, 105 (1976)
30) A. Acs, R. Schmidt, H.-D. Brauer, Photochem. Photobiol. **38**, 527 (1983)
31) G. Sauvage, Ann. Chim. **12**, 844 (1947)
32) R. Schmidt, W. Drews, H.-D. Brauer, JACS **102**, 2791 (1980)
33) G. Zimmerman, L.-Y. Chow, U.-J. Paik, JACS **80**, 3528 (1958)
34) E. I. Aleksandrov, T. A. Lopasova, Sov. J. Quant. Electron. **4**, 813 (1974)
35) H. Grüter, J. Appl. Phys. **51**, 5204 (1980)
36) F. Karel, J. Novak, Chemicke Listy **73**, 1276 (1979)
37) J. N. Demas in: W. R. Ware (Hrsg.), Creation and Detection of the excited State, Vol. **4**, S. 1 - 62, Marcel Dekker New York (1976)
38) J. N. Demas, E. W. Harris, R. P. McBride, Lasers Phys. Chem. Biophys. Proc. Int. Meet. Soc., S. 477 (1975)
39) J. N. Demas, R. P. McBride, E. W. Harris, J. Phys. Chem. **80**, 2248 (1976)
40) G. W. Cowell, J. N. Pitts Jr., JACS **90**, 1106 (1968)
41) F. W. Deeg, J. Pinsl, C. Bräuchle, J. Voigtländer, J. Chem. Phys. **79**, 1229 (1983)
42) A. S. Arutyunov, Pribory i Tekhnika Eksperimenta 3, 224 (1982), übers. v. Moscow Physicotechn. Institute (1983)
43) A. Torikai, K. Fueki, Polymer Photochem. **2**, 297 (1982)
44) K. Kasama, K. Kikuchi, K. Uji-Ie, S.-A. Yamamoto, H. Kokubun, J. Phys. Chem. **86**, 4733 (1982)
45) J. Bunce, J. J. Smith, J. Photochem. **23**, 219 (1983)
46) C. D. Eisenbach, Makromol. Chem. **180**, 565 (1979)
47) J. H. Baxendale, N. K. Bridge, J. Phys. Chem. **59**, 783 (1955)
48) J. Lee, H. H. Seeliger, J. Chem. Phys. **40**, 783 (1955)
49) M. Wrighton, S. Witz, Mol. Photochem. **3**, 387 (1964)
50) S. L. Murov, Handbook for Photochemistry, S. 119 -123, Marcel Dekker, New York (1973)
51) D. E. Nicodem, M. P. F. L. Cabral, J. C. N. Ferreira, Mol. Photochem. **8**, 213 (1977)

52) P. Thomas, M. Bendix, H. Hennig, Z. Chem. **17**, 114 (1977)
53) E,. Fernandez, J. M. Figuera, A. Tobar, J. Photochem. **11**, 69 (1979)
54) H. Funayama, K. Ogiwara, T. Sugawara, H. Ohashi, Chem. Soc. Japan, S. 70 (1979)
55) G. Gauglitz, Habilitationsschrift, Tübingen (1979)
56) C. H. Langford, C. A. Holubov, Inorg. Chim. Acta **53**, 59 (1981)
57) J. N. Demas, W. D. Bowman, E. F. Zalewski, R. A. Velapoldi, J. Phys. Chem. **85**, 2766 (1981)
58) G. Roewer, G. Kempe, J. Prakt. Chem. **323**, 864 (1981)
59) J. S. Connolly, T. H. Meyer, Photochem. Photobiol. **34**, 145 (1981)
60) A. D. Kirk, C. Namasivayan, Anal. Chem. **55**, 2428 (1983)
61) S. G. Ionescu, T. Oncescu, J. Photochem. **23**, 45 (1983)
62) D. E. Nicodem, O. M. V. Aquilera, J. Photochem. **21**, 189 (1983)
63) H. Rau, private Mitteilung
64) E. Fischer, J. Phys. Chem. **71**, 3704 (1967)
65) H. Kaase, K. Bischoff, Optik (Stuttgart) **48**, 451 (1977)
66) D. G. Taylor, J. N. Demas, Anal. Chem. **51**, 712 (1979)
67) J. Bendig, D. Kreysig, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **260**, 149 (1979)
68) J. Bendig, C. Csongar, D. Kreysig, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **260**, 312 (1979)
69) V. D. Paramonov, M. A. Mostoslavski, V. F. Mandzhikov, I. M. Byteva, J. Appl. Spectrosc. (Minsk) **31**, 908 (1979)
70) H. D. Ilge, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **262**, 385 (1981)
71) D. L. Ross, Appl. Optics **10**, 571 (1971)
72) A. D. Kirsch, G. M. Wyman, J. Phys. Chem. **81**, 413 (1977)
73) S. C. Dahlberg, C. B. Reinganum, J. Chem. Phys. **75**, 2429 (1981)
74) R. Memming, K. Kobs, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **85**, 238 (1981)
75) S. A. Krysanov, M. V. Alfimov, Chem. Phys. Lett. **82**, 51 (1981)
76) H. G. Heller, British Patent 7/1464603

77) H. Mauser, G. Gauglitz, Z. Phys. Chem. N. F. **69**, 258 (1970)
78) H. Rau, private Mitteilung
79) H. Mauser, U. Hezel, Z. Naturforsch. **26b**,203 (1971)
80) A. H. Cook, J. Chem. Soc. (London), 876 (1938)
81) K. Tessmar in: Houben-Weyl, Lexikon, Bd. **14/1**, 1041 (1978)
82) S. H. Pinner, A practical Course in Polymer Chemistry, S. 35, Pergamon, Oxford (1961)

L E B E N S L A U F

20.10.1954	geboren in Saarbrücken als Sohn des Bankkaufmanns Karl-Heinz Hubig und seiner Ehefrau Elisabeth Hubig geb. Marschand
1961 - 1965	Besuch der katholischen Volksschule Rodenhof in Saarbrücken
1965 - 1972	Besuch des Staatlichen Ludwigsgymnasiums in Saarbrücken
Juli 1972	Abitur
WS 1972	Beginn des Chemiestudiums an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken
von SS 1973 bis SS 1983	Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes (5 Semester Promotionsstipendium)
Januar 1974 bis Mai 1975	Zivildienst im Altenpflegeheim der Gehörlosenwohlfahrt e.V. in Stuttgart-Botnang
WS 1976	Wechsel von Saarbrücken an die Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
März 1979	Mündliches Diplom-Hauptexamen
Mai 1979 bis März 1980	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Heinz Mauser am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie in Tübingen über das Thema "Zur Photokinetik chemischer Aktinometer"
April 1980 bis März 1984	Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Günter Gauglitz am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie in Tübingen über das Thema "Chemische Aktinometrie - Photokinetische Grundlagen, Entwicklung und Kalibrierung neuer chemischer Aktinometer"
Oktober 1979 bis Februar 1984	Violoncello-Lehrer an der Städtischen Musikschule in Nürtingen

Meine akademischen Lehrer waren

in Saarbrücken:

Ashworth, Blasius, Bielig, Dahmen, Dürr, Engelhardt, Fischer, von Fragstein, Gräser, Halasz, Hanack, Hardt, Moesta, Saar, Schank, Schneider, Schramm, Seel, Trappen, Unruh, Wagner, Walisch, Zeppezauer, Ziegler;

in Tübingen:

Bayer, Gauglitz, Hanack, Hoffmann, Kemmler-Sack, Kunze, Lindner, Lorenz, Mauser, Oberhammer, Oelkrug, Pausewang, Rieker, Strähle, Zeil.

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353